

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

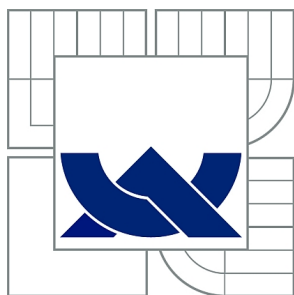
SEKVENČNÍ RŮST GAN NANOKRYSTALŮ NA SUBSTRÁT SiO_2
MODIFIKOVANÝ METODOU FIB

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

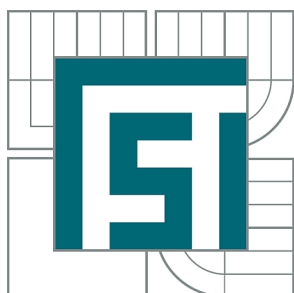
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA DAMKOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SEKVENČNÍ RŮST GAN NANOKRYSTALŮ NA SUBSTRÁT SiO_2 MODIFIKOVANÝ METODOU FIB

SEQUENTIAL GROWTH OF GAN NANOCRYSTALS ON SiO_2 SUBSTRATE MODIFIED BY FIB
METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA DAMKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jana Damková

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

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

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

Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO₂ modifikovaný metodou FIB

v anglickém jazyce:

Sequential growth of GaN nanocrystals on SiO₂ substrate modified by FIB method

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provést rešeršní studii růstu ultratenkých vrstev a nanokrystalů GaN s ohledem na užití procesu sekvenční iontové depozice. Student provede sérii depozic Ga a GaN vrstev na substrát SiO₂ modifikovaných metodou FIB za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, rychlost depozice,...). Během těchto experimentů budou studovány principy formování GaN nanokrystalů.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie růstu ultratenkých vrstev GaN a nanokrystalů GaN s ohledem na užití procesu sekvenční iontové depozice.
- 2) Provedení série depozic Ga a GaN vrstev na substrát SiO₂ modifikovaných metodou FIB za různých fyzikálních podmínek (teplota substrátu, rychlost depozice,...).
- 3) Příprava vhodných substrátů pro selektivní růst GaN metodou FIB.

Seznam odborné literatury:

[1] J. A. VENABLES, Introduction to Surface and Thin Film processes, Cambridge University Press, 2000

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

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

V Brně, dne 22.11.2012

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na selektivní růst gallia (Ga) a nitridu gallia (GaN). V teoretické části je stručně popsán růst ultratenkých vrstev s ohledem na GaN a techniky jeho přípravy. Experimentální část se zabývá depozicemi Ga a GaN na křemíkový substrát Si(111). Substrát s nativní vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2) byl modifikován fokusovaným iontovým svazkem (FIB). GaN bylo deponováno sekvenčně užitím procesu postnitridace. Vzorky byly studovány mikroskopem atomárních sil (AFM), rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) a rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM).

KLÍČOVÁ SLOVA

Ga, GaN, selektivní růst, sekvenční depozice, postnitridace, FIB, iontově - atomární zdroj, efúzní cela, XPS.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the selective growth of gallium (Ga) and gallium nitride (GaN). In theoretical part, there is a brief description of growth of ultrathin films with respect to GaN and their manufacturing. Experimental part is aimed to the deposition of Ga and GaN on silicon substrates Si(111). Substrates with the native silicon dioxide layer (SiO_2) were modified by focused ion beam (FIB). GaN was deposited by pulsed deposition followed by postnitridation. Prepared samples were studied by atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM).

KEYWORDS

Ga, GaN, selective growth, pulse deposition, postnitridation, FIB, ion - atomic source, effusion cell, XPS.

DAMKOVÁ, Jana *Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO_2 modifikovaný metodou FIB*: bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2013. 46 s. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO₂ modifikovaný metodou FIB“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

Brno

.....

(podpis autora)

Poděkování

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. za odborné vedení této bakalářské práce, za čas a pomoc při realizaci experimentů a za cenné připomínky týkající se dalšího zpracování práce. Dále děkuji Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za ochotu při výrobě vzorků a užitečné postřehy. Děkuji Ing. Petru Dvořákovi za provedení korekce a za cenné rady. V neposlední řadě děkuji rodině za podporu v průběhu studia.

OBSAH

Úvod	3
1 Růst ultratenkých vrstev	5
1.1 Procesy na povrchu	5
1.2 Epitaxní růst	6
1.3 Růstové módy	7
1.4 Molekulární svazková epitaxe	8
2 Gallium nitrid	11
2.1 Techniky přípravy vrstev GaN	12
2.2 Substráty pro růst GaN vrstev	14
3 Metody přípravy a analýzy povrchů a ultratenkých vrstev	17
3.1 Fokuseovaný iontový svazek	17
3.2 Rastrovací elektronový mikroskop	19
3.3 Efúzní cela	19
3.4 Iontově-atomární zdroj	20
3.5 Faradayova sonda	21
3.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	22
3.7 Mikroskopie atomárních sil	24
4 Experimentální část	27
4.1 Příprava substrátů	27
4.1.1 Modifikace povrchu fokusovaným iontovým svazkem	27
4.1.2 Odstranění nečistot	29
4.2 Selektivní růst Ga	30
4.3 Selektivní růst GaN	34
Závěr	41
Literatura	43

ÚVOD

Gallium nitrid (GaN) nachází v dnešní době mnoho praktických aplikací v polovodičovém průmyslu, zejména v optoelektronice. Využívá se k výrobě LED (*light-emitting diode*) diod s kratší vlnovou délkou a modrých laserových diod [1–3]. GaN LED diody vynikají svou kompaktností a dlouhou životností, proto se uplatňují při čtení záznamových médií [4].

Tato bakalářská práce se zaměřuje na selektivní růst Ga a GaN vrstev. První kapitola je věnována růstu ultratenkých vrstev se zaměřením na molekulární svazkovou epitaxi. Druhá kapitola se zabývá vlastnostmi GaN, technikami přípravy GaN vrstev a substráty, které se pro růst GaN vrstev používají. V další kapitole jsou rozebrány metody přípravy a analýzy povrchů a ultratenkých vrstev užívané v experimentální části této bakalářské práce. Jedná se o fokusovaný iontový svazek, rastrovací elektronový mikroskop, je nastíněna funkčnost efúzní cely, iontově-atomárního zdroje a Faradayovy sondy. Kapitola se dále zabývá metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie a mikroskopií atomárních sil. Čtvrtá kapitola se zaměřuje na přípravu vhodných substrátů pro selektivní růst Ga a GaN vrstev a provedení série depozic Ga a GaN na připravené substráty.

Tyto depozice Ga a GaN jsou realizovány na křemíkový substrát Si(111) s nativní vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2). Na substrátu jsou fokusovaným iontovým svazkem vytvořeny struktury vhodné pro selektivní růst Ga a GaN. Experimentálně je studována depozice Ga a GaN struktur. GaN struktury jsou získávány postnitridací Ga ostrůvků ionty N_2^+ o energii 50 eV. Počtem sekvencí je možno měnit velikost GaN krystalů a další vlastnosti nadeponované vrstvy. Shrnutí výsledků práce je uvedeno v závěru.

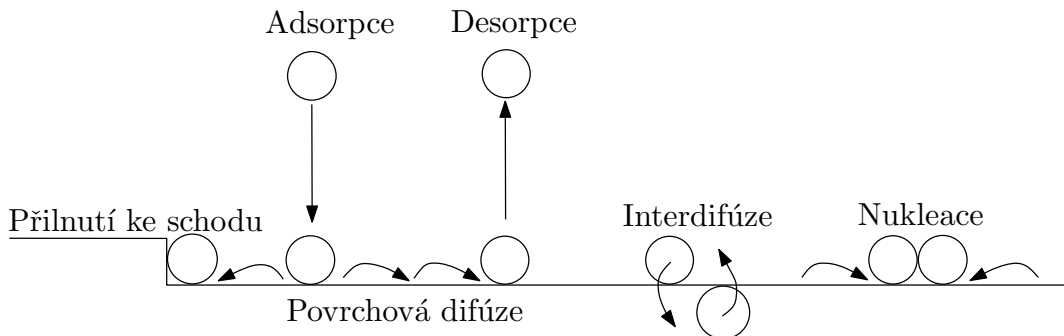
1 RŮST ULTRATENKÝCH VRSTEV

1.1 Procesy na povrchu

Pod pojmem ultratenká vrstva se rozumí vrstva, jejíž tloušťka je menší než 10 nm. Ultratenké vrstvy můžeme získat depozicí atomů nebo molekul na povrch substrátu, kde podléhají mnoha fyzikálním a chemickým dějům. Povrchové děje jsou značně závislé na parametrech depozice (druh deponovaného atomu, povrch substrátu, teplota substrátu, tlak v depoziční komoře atd.). Několik vybraných procesů je znázorněno na obr. 1.1. Dopadající atom se může od povrchu substrátu odrazit nebo se adsorbovat. Ve druhém případě může být atom přichycen k povrchu chemickou vazbou (*chemisorpce*) nebo van der Waalsovou silou (*fyzisorpce*). V případě fyzisorpce se jedná o metastabilní stav, atom difundující po povrchu hledá místo s globálním minimem energie. Během procesu difúze po povrchu se mohou atomy shlukovat a vytvářet klastry¹ (proces nukleace). Tyto klastry i samostatné atomy se přednostně uchycují na určitých nerovnostech (atomární schody, defekty povrchu). Při dodání dostatečné energie atomu může atom povrch opustit (desorbovat). Proces adsorpce a desorpce je charakterizován koeficientem ulpění (*sticking coefficient*)

$$s = \frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{dop}}}, \quad (1.1)$$

kde N_{ad} je počet adsorbovaných částic a N_{dop} je celkový počet dopadajících částic.



Obr. 1.1: Schéma povrchových procesů převládajících při depozici.

Při adsorpci atomů na substrát může docházet ke zdrsňování povrchu tvorbou ostrůvků (*coarsening*). Tento proces se dělí na dva módy, srůstání (*coalescence*) a Ostwaldovo zrání (*ripening*) [5]. Srůstání probíhá za nerovnovážných podmínek, kdy se nezachovává hmotnost soustavy. Jedná se o proces, při němž klastry migrují po povrchu substrátu. Při kontaktu dvou ostrůvků je vytvořen větší klaster, při

¹Seskupení atomů na povrchu, které je stabilní a energeticky výhodné.

zvětšující se velikosti ostrůvků se jejich pohyb po povrchu snižuje. Ostwaldovo zrání se vyznačuje konstantní hmotností soustavy. Malé ostrůvky migrují po povrchu a ve snaze minimalizovat povrchovou energii dochází ke spojování ostrůvků v ostrůvky větší. Podmínka tvorby větších ostrůvků je dána Kelvinovou rovnicí

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT r_m}, \quad (1.2)$$

kde p je okolní tlak, p_0 je tlak nasycených par materiálu nanášeného na substrát, γ je povrchová energie, V_L je molární objem, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta, T je izotermická absolutní teplota a r_m je střední poloměr křivosti ostrůvků [6]. Tlak nasycených par tedy závisí na křivosti povrchu. Se zvyšujícím se poloměrem křivosti ostrůvků roste i tlak nasycených par nanášeného materiálu, takže se atomy z velkých klastrů téměř neoddělují. Ostrůvky s menším poloměrem jsou nestabilní, tudíž atomy migrují po povrchu a po zachycení na větším ostrůvku zde s velkou pravděpodobností setrvají.

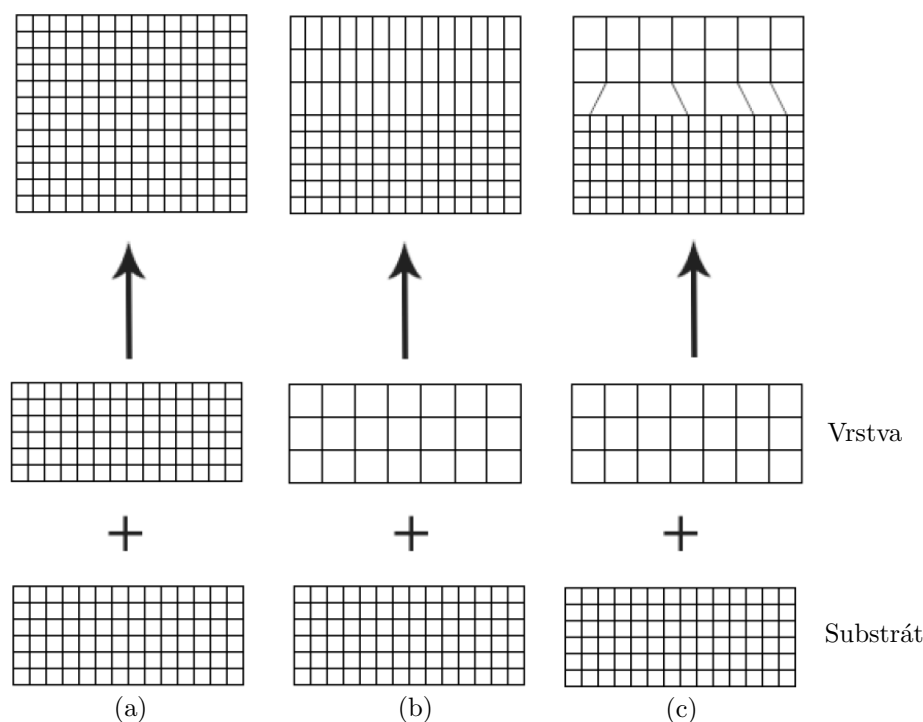
1.2 Epitaxní růst

Epitaxe je proces, při němž na krystalickém substrátu dochází k růstu vrstvy s krystalovou strukturou. Epitaxní růst rozdělujeme na dvě hlavní skupiny: homoepitaxní a heteroepitaxní [7]. Při homoepitaxním růstu je chemické složení vrstvy shodné se substrátem (např. Si-Si). Při takovém růstu vzniká málo dislokací² a vrstva je velmi kvalitní. Jestliže chemické složení rostoucí vrstvy a substrátu je odlišné, jedná se o tzv. heteroepitaxní růst (např. růst nitridu gallia GaN na safíru Al_2O_3). Tato metoda se využívá mimo jiné k výrobě polovodičů, zejména v optoelektronice.

U heteroepitaxního růstu mohou být mřížkové parametry jednotlivých látek odlišné, čímž se hustota dislokací značně zvyšuje. Heteroepitaxní růst rozdělujeme do tří skupin: souhlasný, napnutý a relaxovaný. Souhlasný (*matched*) heteroepitaxní růst (obr. 1.2a) nastává tehdy, když jsou mřížkové parametry vrstvy a substrátu totožné nebo velmi podobné³. Jestliže se mřížkové parametry neshodují, může nastat heteroepitaxní růst s vnitřním pnutím (*strained*) (obr. 1.2b), kdy dojde ke změně mřížkových parametrů vrstvy a tedy k pnutí mezi atomy a vrstvami. Při neshodných mřížkových parametrech je také možný relaxovaný heteroepitaxní růst (*relaxed*) (obr. 1.2c), kdy se mřížkové parametry deponovaného materiálu nezmění, avšak pnutí ve vrstvě je kompenzováno vznikem dislokací.

²Jedná se o čárovou poruchu krystalové mřížky.

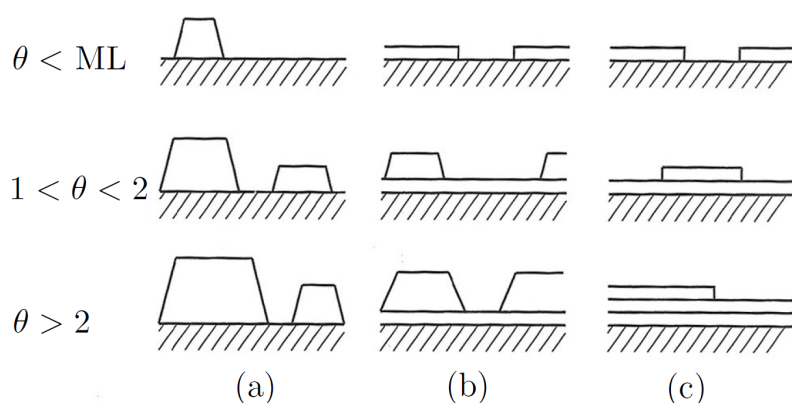
³Mřížkové parametry se liší řádově o desetiny procenta.



Obr. 1.2: Schéma heteroepitaxního růstu: (a) souhlasný; (b) napnutý; (c) relaxovaný; adaptováno z [7].

1.3 Růstové módy

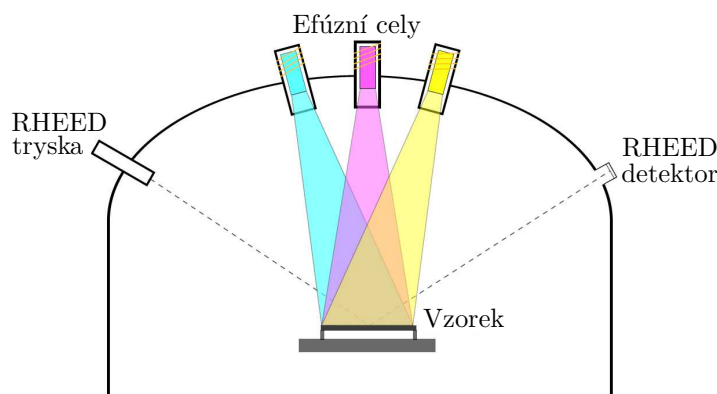
Růst ultratenkých vrstev může probíhat ve třech růstových módech rozdělených podle vzniku a vývoje nukleačních zárodků [5]. První mód je tzv. *ostrůvkový růst* (Volmerův - Weberův mód). V tomto růstovém módu jsou deponované atomy navzájem přitahovány silou, která je značně větší než přitažlivá síla k povrchu substrátu. Na povrchu substrátu se tvoří ostrůvky, které se postupně zvětšují. Ostrůvkový růst je schématicky znázorněn na obr. 1.3a pro různá pokrytí θ v jednotkách monovrstev (ML - *Monolayer*). V opačném případě, kdy deponované atomy jsou silněji vázány k substrátu než samy mezi sebou, nastává tzv. *růst vrstva po vrstvě* (Frankův - van der Merweův mód), viz obr. 1.3c. Pevná vazba mezi depozitem a povrchem substrátu způsobí, že se nejdříve vytváří pouze jedna monovrstva. Až je tato vrstva úplná, začne se tvořit vrstva druhá, která je vázána slabší vazbou než vrstva první. Jestliže jsou přitažlivé síly mezi samotnými deponovanými atomy přibližně stejné jako mezi deponovanými atomy a substrátem, jedná se o kombinaci dvou výše zmíněných růstových módů. V tomto případě hovoříme o *růstu vrstva plus ostrůvky* (Stranskiho - Krastanovův mód). Nejdříve se na substrátu vytvoří jedna nebo více monovrstev a poté se v průběhu depozice změní růst na ostrůvkový (obr. 1.3b). Tento kombinovaný typ růstu je nejběžnějším růstovým módem.



Obr. 1.3: Růstové módy: (a) ostrůvkový růst (Volmerův - Weberův mód); (b) růst vrstva po vrstvě (Frankův - van der Merweův mód); (c) růst vrstva plus ostrůvky (Stranskiho - Krastanovův mód); adaptováno z [5].

1.4 Molekulární svazková epitaxe

Molekulární svazková epitaxe (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) je technika, která se využívá k epitaxnímu růstu ultratenkých vrstev kovů, polovodičů a oxidů pomocí depozice z plynné fáze [8]. Tyto depozice jsou zpravidla připravovány v aparaturách s UHV (*Ultra-high Vacuum*) komorou a atomárními zdroji, viz dále kap. 3.3. Rostoucí vrstva se vytváří velmi pomalu, tudíž je možné deponovat vrstvy s přesností na desetinu monovrstvy. Jelikož MBE probíhá v podmínkách UHV, je možné vrstvu na substrátu v průběhu depozice analyzovat pomocí metody RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*). Typické uspořádání takové aparatury je znázorněno na obr. 1.4.



Obr. 1.4: Schéma UHV aparatury pro molekulární svazkovou epitaxi. Efúzní cely jsou zdrojem neutrálních částic, které proudí směrem na substrát. Vzorek může být v průběhu depozice analyzován metodou RHEED.

Materiál je na substrát deponován pomocí svazku neutrálních částic o termální energii (0,1 - 0,5 eV). Aby deponovaný materiál proudil na substrát efúzním tokem⁴, je nutná podmínka pro střední volnou dráhu částic λ

$$\lambda \gg l, \quad (1.3)$$

kde l je vzdálenost mezi zdrojem svazku a povrchem vzorku. Pro střední volnou dráhu částic λ v prostředí o tlaku p vyplývá z kinetické teorie plynů vztah

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} p d^2}, \quad (1.4)$$

kde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, T značí absolutní teplotu a d je průměr jedné částice [5]. V běžných aparaturách MBE je vzdálenost l řádově 10^{-1} m . Z výše uvedené podmínky a ze vztahu pro střední volnou dráhu částic vyplývá, že při pokojové teplotě by tlak v aparatuře pro MBE měl být maximálně $p = 10^{-2} \text{ Pa}$, což odpovídá HV (*High Vacuum*).

Tato podmínka na tlak však není pro metodu MBE dostačující. Dalším důvodem pro omezení tlaku v aparatuře je kontaminace povrchu vzorku reziduálním plynem v komoře. Vyjádříme si čas, který je nutný k vytvoření jedné monovrstvy pokrývající povrch substrátu z reziduálního plynu v komoře

$$\tau = \frac{N_0}{p} \sqrt{2\pi m k_B T}, \quad (1.5)$$

kde N_0 je počet atomů na cm^2 při vytvoření jedné monovrstvy a m je hmotnost částice [5].

Uvažujeme-li molekuly dusíku N_2 s hustotou atomů na povrchu substrátu $n_0 = 10^{16} \text{ atomů} \cdot \text{cm}^{-2}$ a s hmotností $m = 28 u$, kde $u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ je atomová hmotnost jednotka, pak je doba vzniku jedné monovrstvy při pokojové teplotě dána vztahem

$$\tau = (3,48 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}) \cdot p^{-1}. \quad (1.6)$$

Je zřejmé, že při tlaku $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ by se za sekundu vytvořily přibližně tři monovrstvy N_2 , pokud by se všechny částice adsorbovaly na povrch. Vzorek by tak byl značně kontaminován. Dostačující podmínka pro tlak reziduálních plynů při tvorbě ultratenkých vrstev je

$$\tau_r = 10^6 \cdot \tau_d, \quad (1.7)$$

kde τ_r je doba vzniku monovrstvy z reziduálního plynu v komoře a τ_d je doba vzniku monovrstvy deponovaného materiálu [8]. Tato podmínka udává, že je teoreticky 10^6 vrstev deponovaného materiálu kontaminováno takovým množstvím částic, které

⁴Efúze je proces, při kterém atomy nebo molekuly proudí bez srážky.

odpovídá jedné monovrstvě. Jelikož epitaxní růst při metodě MBE je velmi pomalý (přibližně $1 \text{ ML}\cdot\text{s}^{-1}$ [8]), je maximální přípustná hodnota tlaku v komoře $p = 10^{-8} \text{ Pa}$, což spadá do oblasti UHV.

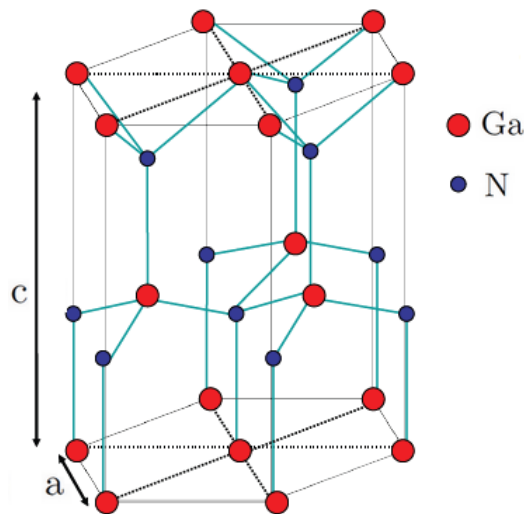
2 GALLIUM NITRID

Gallium nitrid (GaN) je polovodič typu III - V s přímým přechodem mezi valenčním a vodivostním pásem. Jedná se o velmi tvrdý, chemicky i tepelně odolný materiál, který se vyznačuje vysokou tepelnou kapacitou a termální vodivostí [9]. V tab. 2.1 jsou uvedeny hodnoty základních fyzikálních vlastností GaN.

Šířka pásu zakázaných energií (při $T = 1,6 \text{ K}$)	$E = 3,50 \text{ eV}$
Šířka pásu zakázaných energií (při $T = 300 \text{ K}$)	$E = 3,39 \text{ eV}$
Mřížkové parametry (při $T = 300 \text{ K}$)	$a = 3,189 \text{ Å}$ $c = 5,185 \text{ Å}$
Koeficienty tepelné roztažnosti	$\frac{\Delta a}{a} = 5,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\frac{\Delta c}{c} = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Teplota tání	$T = 1973 \text{ K}$
Hustota	$\rho = 6,15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Tab. 2.1: Základní fyzikální vlastnosti GaN ve wurtzitové struktuře [9]. Mřížkové parametry jsou schématicky znázorněny na obr. 2.1.

GaN může krystalizovat ve dvou různých krystalových strukturách, sfaleritové (kubický systém) a wurtzitové (hexagonální systém). Wurtzitová krystalová struktura je stabilní forma GaN a vyskytuje se častěji než krystalová struktura sfaleritová. Elementární buňka wurtzitového systému je tvořena dvěma překrývajícími se mřížkami šesterečné soustavy (obr. 2.1).



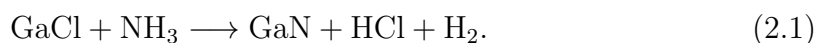
Obr. 2.1: Schéma wurtzitové krystalové struktury GaN; adaptováno z [10].

GaN nachází aplikace hlavně v optoelektronice. Díky širokému pásu zakázaných energií $E_{T=300\text{K}} = 3,39\text{ eV}$ se využívá k výrobě LED (*light-emitting diod*) diod s kratší vlnovou délkou (v rozsahu vlnových délek zeleného světla až UV záření) a modrých laserových diod [1–3]. LED diody vynikají svou kompaktností, lehkostí a dlouhou životností, proto se uplatňují při podsvícení LCD displejů a pro čtení záznamových médií. GaN je materiál užívaný také ve vysokofrekvenčních zařízeních a výkonové elektronice [4].

2.1 Techniky přípravy vrstev GaN

Metody přípravy ultratenkých vrstev GaN můžeme rozdělit do dvou skupin, CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a PVD (*Physical Vapor Deposition*). Technika CVD neboli VPE (*Vapor Phase Epitaxy*) využívá pro vznik GaN chemických reakcí, zatímco u PVD metody převažují fyzikální procesy, kdy GaN vzniká přímo z atomů gallia a atomárního dusíku, popř. iontů N_2^+ . Tvorba GaN probíhá buď za vysokých teplot, kdy dochází ke štěpení chemických vazeb v molekulách, např. amoniaku NH_3 (CVD metoda), nebo za nižších teplot, kdy se reaktivnost molekulárního dusíku N_2 či amoniaku NH_3 zvyšuje ionizací nebo plazmovou excitací (PVD metoda).

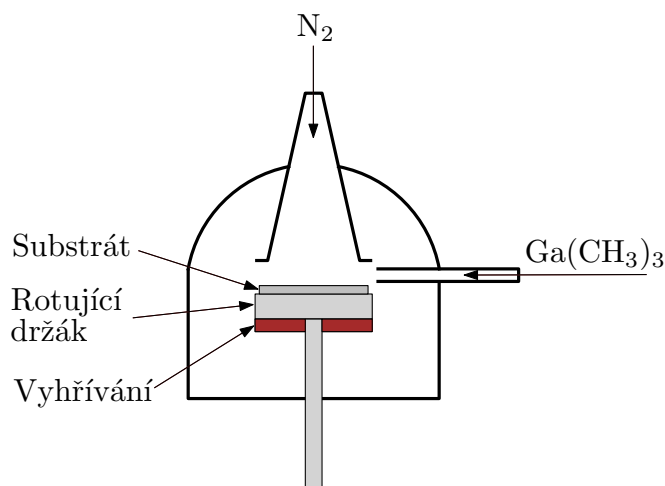
Častěji využívanou metodou přípravy GaN je technika CVD. Mezi první úspěšné metody epitaxního růstu GaN se řadí depozice technikou HVPE (*Hydride VPE*) [11], kdy výpary kyseliny chlorovodíkové HCl proudí přes kapalně gallium Ga za vzniku chloridu gallného GaCl . Na substrátu dochází k chemické reakci GaCl a NH_3 , jejím produktem je GaN:



Touto metodou byla realizována první epitaxní vrstva GaN. Rychlost růstu byla poměrně vysoká ($0,5\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Takto připravené vrstvy obsahovaly značné množství volných elektronů (10^{19} cm^{-3}), což bylo přiřazeno velké hustotě defektů, zejména vakancím dusíku.

V současné době je nejpoužívanější metodou přípravy GaN vrstev technika MOCVD (*Metalorganic CVD*) [12]. Jako nosný plyn dusíku (prekurzor) se nejběžněji používá amoniak NH_3 a jako zdroj gallia trimethylgallium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ nebo triethylgallium $\text{Ga}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$. Metoda MOCVD většinou probíhá za vysokého operačního tlaku NH_3 ($p = 10^{-1}\text{ Pa}$) a vysoké teploty substrátu ($T = 1000^\circ\text{C}$) [13]. Vznik kvalitních vrstev GaN je podmíněn separací toků amoniaku a trimethylgallia. Tímto způsobem se minimalizuje počet předdepozičních reakcí a GaN vzniká až na substrátu (obr. 2.2). Při procesu růstu vrstvy GaN je vhodné pro zlepšení homogenního pokrytí povrchu substrátu vzorkem rotovat.

Tvorbu kvalitních nanokrystalů GaN je možno realizovat pomocí metody pulzní SEG (*Selective Epitaxy Growth*). Na substrát (např. safír Al_2O_3) je nanosená vrstva SiO_2 , která je následně fotolitograficky upravena. Poté jsou při teplotě 900-1050 °C střídavě nanášeny plyny amoniak a trimethylgallium, čímž vznikají metodou MOCVD nanokrystalové GaN. Tímto sekvenčním růstem bylo dosaženo 500 nm vysokých GaN nanokrystalů s průměrem až 10 μm [14].



Obr. 2.2: Schéma aparatury pro metodu MOCVD. Do UHV komory proudí plynný N_2 a $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ a po vzájemné chemické reakci vzniká na substrátu vrstva GaN. Pro zlepšení homogenního pokrytí povrchu substrátu je vzorkem rotováno.

Mezi PVD techniky se řadí již výše zmíněná metoda MBE. Na substrát dopadají atomy Ga spolu se svazkem molekul NH_3 , iontů NH_3^+ , atomárního dusíku nebo iontů N_2^+ . Proces depozice probíhá za teploty $T < 700^\circ\text{C}$ [15]. Rychlost růstu vrstvy se zvyšuje s teplotou substrátu, avšak tím vzrůstá i hustota defektů v deponované vrstvě GaN.

Při MBE metodách je možné využít plazmatického výboje, který disociuje molekuly N_2 . Plazmatický výboj může být vysokofrekvenční (13, 56 MHz) nebo mikrovlnný (2, 45 GHz) [9].

Další technikou přípravy ultratenkých vrstev GaN je metoda IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*). Jedná se o kombinaci metody MBE a svazku nízkoenergiových iontů. Vše probíhá za poměrně nízké teploty substrátu (200-800 °C) [16, 17], takže nedochází k rozsáhlým interdifúzím a může tak být získán kvalitnější depozit. Gallium je nanášeno z efúzní cely a dusík extrahován směrem na vzorek ve formě iontů N_2^+ . Ionty molekulárního dusíku N_2^+ na povrchu substrátu disociují a tvoří vazbu s galliem za vzniku GaN. Gallium na povrchu substrátu roste ve formě ostrůvků, které interakcí s ionty N_2^+ vytváří vrstvy GaN.

Tato bakalářská práce se v experimentální části zabývá přípravou nanokrystalů GaN. Pro depozici těchto krystalů je užito střídání Ga a N_2^+ svazků. Nejdříve je nanosena ultratenká vrstva Ga a následně je povrch vystaven proudu iontů N_2^+ . Ionty molekulárního dusíku na povrchu substrátu disociují a vytváří vazbu s galliem. Tento proces se nazývá postnitridace [18]. Ionty dusíku o energii 50 eV proniknou do hloubky maximálně jednotek nanometrů. Opakováním depozice gallia a procesu postnitridace (tzv. sekvenční depozice) je možné vrstvu GaN postupně zvětšovat. Techniku PSIMBE (*Pulse Source Injection MBE*) využila prvně skupina W. Tonga [19]. Postupným střídáním (po 1 - 3 min) nanášení gallia a dusíku při teplotě 550 - 700 °C dosáhly růstu extrémně hladké GaN vrstvy tlusté až 300 nm.

2.2 Substráty pro růst GaN vrstev

Ideální substrát pro epitaxní růst GaN by měl mít shodné mřížkové parametry s GaN a být termálně kompatibilní (tzn. podobné koeficienty tepelné roztažnosti). Pro růst nanokrystalů GaN wurtzitové formy se využívají substráty s hexagonálním systémem a pro růst sfaleritové krystalové struktury GaN substráty s kubickou soustavou.

Nejběžnějším substrátem pro epitaxní růst GaN je safír (Al_2O_3) [20]. Tento materiál potřebuje před depozicí minimální předčištění, má hexagonální strukturu a je stabilní až do teploty $T = 1000$ °C. Je tedy vhodný pro použití při CVD metodách. Avšak jsou zde určité neshody v mřížkových parametrech s GaN (u rozměru a o 14 %) a v koeficientech tepelné roztažnosti (rozdíl 34 %) [21]; parametry GaN viz tab. 2.1.

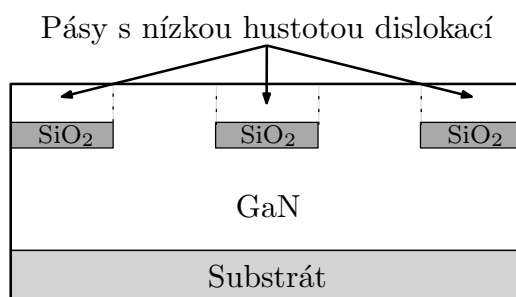
Další často používaný substrát pro depozici GaN je karbid křemíku (SiC) [22]. I přes vysoký počet povrchových defektů je tento materiál poměrně drahý. Mřížkový parametr a se liší od GaN o 3,5 % [23]. Proto se užívá hexagonální šesterečný karbid křemíku (6H-SiC) [24], který má shodnější vlastnosti s GaN, ale jeho výroba ve větších plochách je poměrně složitá. Rozdíl v mřížkovém parametru a je 3,4 % a koeficienty tepelné roztažnosti se liší o 25 % [25].

Růst GaN vrstev může probíhat také na substrátu křemíku (Si) [26]. Si je v polovodičovém průmyslu široce užívaný substrát, avšak je zde velká neshoda mezi GaN a Si u koeficientu tepelné roztažnosti a mřížkového parametru, který se liší přibližně o 17 % [23]. Jako alternativní substrát pro růst ultratenkých vrstev GaN lze použít $LiAlO_2$ nebo $LiGaO_2$ [9].

Aby se minimalizoval vliv rozdílu mřížkových parametrů mezi substrátem a GaN, používají se ultratenké vyrovnávací mezivrstvy (*buffer layers*). Tím se sníží koncentrace defektů ve vrstvě GaN a krystaly jsou tak kvalitnější. Jako materiál mezivrstvy

se používá zejména amorfni SiO_2 [26], AlN [22], ZnO [27] nebo Si_3N_4 [23].

Jednou z metod růstu ultratenkých vrstev GaN využívající vyrovnávacích mezi-vrstev je ELO (*Epitaxial Layer Overgrowth*) [28]. Na substrát (např. safír) je nejdříve nanесena metodou MOCVD 1-2 μm tlustá vrstva GaN a následně je na ní nanесena 100 nm tlustá dielektrická vrstva SiO_2 . Do této SiO_2 vrstvy se fotolitograficky vyleptávají 3-10 μm široké pásové struktury. Na takto upraveném substrátu opět probíhá růst GaN, který nejdříve zaplňuje vyleptané pásy. Po vyplnění mezer mezi pásy SiO_2 roste kompletní vrstva GaN (obr. 2.3). Vzniklé pásy GaN nad vrstvou SiO_2 se vyznačují nízkou hustotou dislokací ($< 10^6 \text{ cm}^{-2}$) [28]. Touto metodou lze vyrobit laserové diody s životností až 10 000 h [29].



Obr. 2.3: Schéma růstu ultratenké vrstvy GaN metodou přerůstání ELO.

3 METODY PŘÍPRAVY A ANALÝZY POVRCHŮ A ULTRATENKÝCH VRSTEV

3.1 Fokusovaný iontový svazek

Fokusovaný iontový svazek (FIB - *Focused Ion Beam*) [30] je v dnešní době hojně využíván v polovodičovém průmyslu k vytváření nanostruktur a opravě litografických masek. Další z možných aplikací techniky FIB je odprašování povrchových atomů, nanášení materiálu na povrch substrátu, implantace atomů pod povrch nebo zobrazování topografie substrátu.

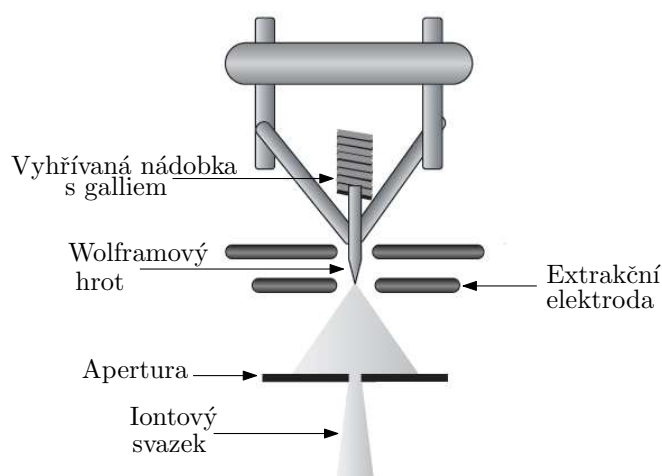
Schéma uspořádání aparatury FIB je znázorněno na obr. 3.1. Z iontového zdroje jsou emitovány ionty (nejběžněji Ga^+), které jsou fokusovány soustavou elektromagnetických čoček do hmotnostního separátoru. Hmotnostním separátorem projdou pouze ionty se správným poměrem hmotnosti m a náboje q . Poté je iontový svazek usměrňován soustavou čoček a rastrovacím okupólem a následně fokusovaný svazek iontů dopadá na vzorek. Celý proces probíhá v podmínkách HV.



Obr. 3.1: Schéma aparatury pro metodu FIB; adaptováno z [30].

Princip iontového zdroje používaného v aparatuře FIB je schématicky znázorněn na obr. 3.2. Jedná se o iontový zdroj na bázi tekutého kovu (LMIS - *Liquid Me-*

tal Ion Source). Po zahřátí kovu na teplotu blízkou teplotě vypařování stéká tekutý kov na tepelně odolný wolframový hrot se špičkou o poloměru 2-5 μm . Potenciálový rozdíl¹ mezi hrotem a extrakční elektrodou způsobí, že tekutý kov vytvoří na hrotu úzkou špičku s poloměrem přibližně 3 nm, tzv. Taylorův kužel. Po překročení mezního napětí dochází k extrakci iontů kovu a postupným zvyšováním potenciálového rozdílu je možné proud iontů zvětšovat. Nejběžněji se v LMIS využívá gallium, protože má nízkou teplotu vypařování a nízkou hodnotu mezního napětí. I přes poměrně vysokou hmotnost iontů Ga^+ nedochází při malých emisních dávkách k okamžitému poškození povrchu². Při zvýšení emisního proudu je možné využít LMIS k odprašování atomů ze vzorku.



Obr. 3.2: Schéma iontového zdroje na bázi tekutého kovu LMIS; převzato a upraveno z [30].

V závislosti na urychlovacím napětí a velikosti proudu iontů je FIB užíván k různým účelům. Při dopadu svazku iontů na vzorek může dojít k odprašení povrchových atomů substrátu. Užívání techniky FIB tedy slouží k vytváření velmi přesných struktur s rozměry řádově jednotek nebo desítek nm. Ionty dopadající na vzorek mohou pronikat do určité hloubky pod povrch (desítky nm), čímž se do materiálu implantují.

Při dopadu iontů na substrát se některé povrchové atomy ionizují. Dojde tak k vyražení sekundárních elektronů, které mohou být detekovány, čímž lze získat informace o topografii povrchu. Kromě sekundárních elektronů jsou z povrchu emitovány fotony, které je možno využít při spektroskopické analýze (EDS - *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*). Zobrazování pomocí sekundárních elektronů při metodě FIB má však nevýhodu, že se povrch při dopadu iontů značně poškozuje.

¹Intenzita elektrického pole je řádově $10^{10} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$.

² $m_{\text{Ga}} = 69,7 u$, kde $u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ je atomová hmotnostní jednotka.

Většinou se tedy technika FIB využívá společně s rastrovacím elektronovým mikroskopem, který vzorek při zobrazování topografie poškozuje výrazně méně.

3.2 Rastrovací elektronový mikroskop

Pro studium topografie povrchu je možné využít rastrovací elektronový mikroskop (SEM - *Scanning Electron Microscope*), který k rastrování po povrchu vzorku používá svazek elektronů. Tato metoda umožňuje zobrazování povrchu vzorku s daleko lepším rozlišením, než je tomu u optických mikroskopů, jelikož de Broglieho vlnová délka urychlených elektronů může být mnohem menší než vlnová délka viditelného světla.

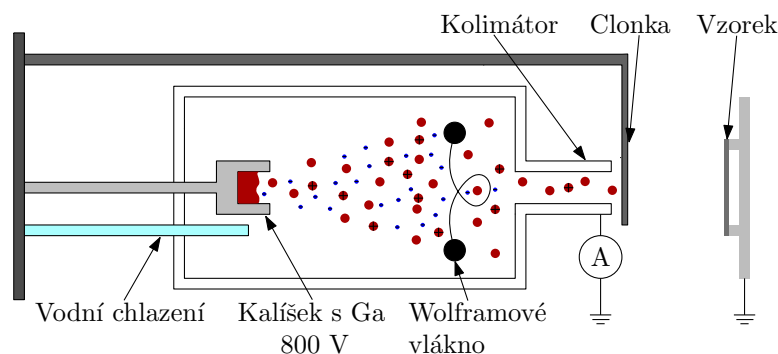
Celý proces rastrování elektrony probíhá v podmínkách vysokého vakua. Elektrony jsou emitovány z katody a urychlovány napětím 1 - 30 kV. Svazek elektronů je fokusován soustavou elektromagnetických čoček a pomocí vychylovacích cívek rastruje po povrchu vzorku. Při dopadu elektronů na povrch mohou být emitovány sekundární elektrony ($E < 50$ eV) a rentgenové záření nebo se dopadající elektrony mohou zpětně odrazit ($E > 1$ keV). Po detekci těchto signálů jsou informace analyzovány počítačem, čímž je vytvořen výsledný obraz topografie povrchu vzorku.

3.3 Efúzní cela

Efúzní (*Knudsenova*) cela je zařízení pro tvorbu směrovaného efúzního toku neutrálních částic. Aby byla splněna podmínka efúzního toku, musí být průměr výstupního otvoru efúzní cely minimálně o řád menší, než je střední volná dráha částic.

V této bakalářské práci byla použita efúzní cela pro depozici gallia, jejíž princip je schématicky znázorněn na obr. 3.3. Ze žhaveného wolframového vlákna, kterým prochází proud přibližně $I_v = 2$ A, jsou emitovány termální elektrony. Tyto elektrony jsou urychlovány směrem na kalíšek, na který je přiveden potenciál $U_k = 800$ V. Materiál v kalíšku (v našem případě gallium) je dopadajícími elektrony zahříván na teplotu vypařování, čímž dochází k jeho postupnému odpařování. Kalíšek je dopadajícími elektrony taktéž ohříván, proto musí být jeho okolní části aktivně chlazeny vodou z důvodu stabilnějšího toku částic a snížení desorpce nečistot ze stěn efúzní cely do UHV komory.

Rozdělení rychlostí vypařených atomů je dáno Maxwellovým - Boltzmannovým zákonem [31, 32]. Hustota toku vypařených částic má kosinové rozdělení, tzn. koncentrace částic klesá s úhlem θ podle funkce $\cos \theta$, kde θ je úhel odklonu od osy kolmé k povrchu odpařovaného materiálu [32].



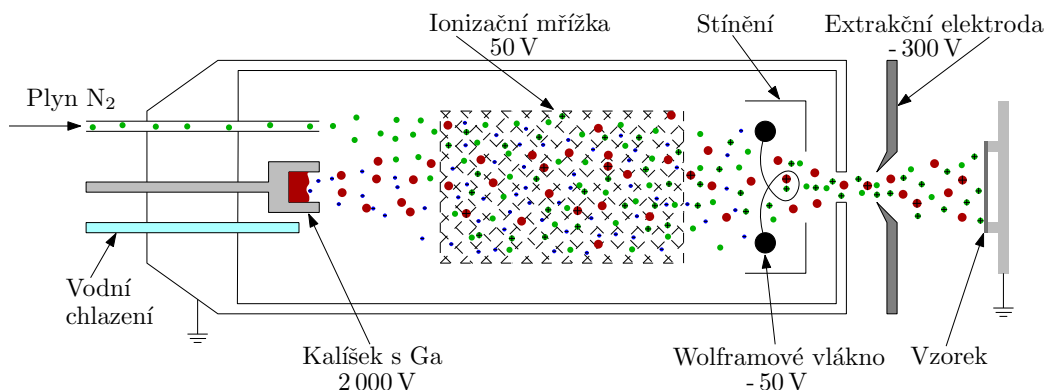
Obr. 3.3: Schéma efúzní cely. Termální elektrony emitované z wolframového vlákna dopadají na kalíšek s Ga. Atomy Ga jsou kolimovány a dopadají na vzorek.

Efúzní tok Ga je usměrňován kolimátorem. Čím je kolimátor delší, tím je získaný svazek částic užší. Při pohybu atomů Ga směrem ke kolimátoru existuje nenulová pravděpodobnost interakce elektronu s atomem Ga s následným vznikem iontu Ga^+ . Při dopadu takto vzniklých iontů Ga^+ na stěnu kolimátoru vzniká elektrický proud mezi kolimátorem a zemí I_{flux} , který můžeme odečítat. Tento proud je úměrný toku neutrálních částic. Za kolimátorem je umístěna clonka (*shutter*), kterou můžeme regulovat množství gallia, jež je na povrch substrátu deponováno. Před začátkem depozice je nutné, aby tok atomů Ga byl ustálený, tj. aby proud I_{flux} byl konstantní.

3.4 Iontově - atomární zdroj

Iontově - atomární zdroj používaný v experimentální části této bakalářské práce byl vyvinut na ÚFI FSI VUT v Brně [33]. Iontově - atomární zdroj byl navrhnut k tvorbě ultratenkých vrstev GaN, je tedy schopný poskytovat současně svazek atomů Ga a molekulárních iontů N_2^+ . V experimentální části byl tento zdroj využíván pouze jako zdroj iontů molekulárního dusíku.

Princip zdroje je znázorněn na obr. 3.4. Dusík N_2 je do ionizačního prostoru napouštěn přes UHV ventil, při depozici je obvykle v komoře udržován tlak N_2 přibližně $p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Z vlákna žhaveného elektrickým proudem $I_v = 5-6 \text{ A}$ jsou emitovány termální elektrony, které jsou urychlovány elektrickým potenciálem na ionizační mřížce. Ionizací molekulárního dusíku v prostoru mřížky vznikají ionty N_2^+ , které jsou extrahovány extrakční elektrodou s potenciálem přibližně $U_e = -300 \text{ V}$. Svazek iontů je usměrňován fokusační elektrodou a kolimátorem směrem na uzemněný vzorek. Poté, co elektrony projdou ionizačním prostorem, jsou urychlovány směrem na kalíšek s potenciálem $U_k = 2000 \text{ V}$. V našem případě je v kalíšku umístěno gallium, které se vlivem dopadajících elektronů zahřívá na vypařovací teplotu. Vznik atomárního svazku Ga je tedy obdobný jako u efúzní cely popsané výše.

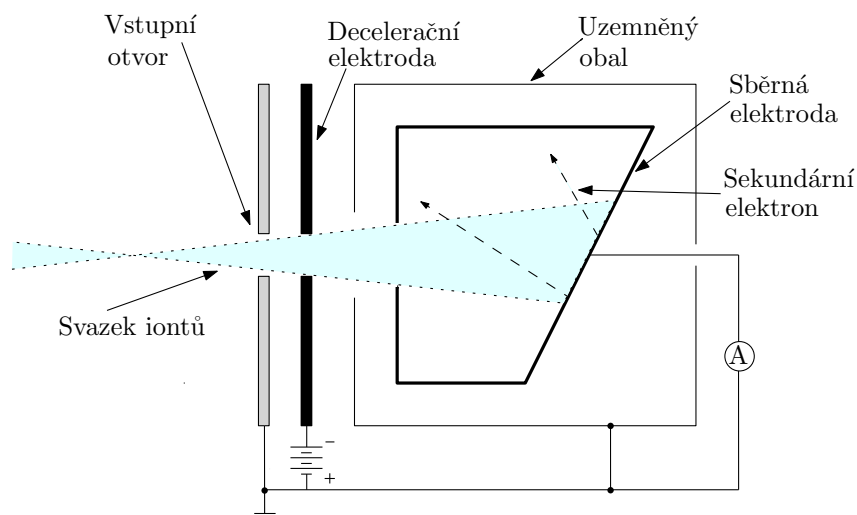


Obr. 3.4: Schéma iontově-atomárního zdroje pro depozici GaN. Plynný dusík N_2 je na ionizační mřížce ionizován termálními elektrony emitovanými z wolframového vlákna a ionty N_2^+ jsou extrakční elektrodou extrahovány směrem na vzorek. Kalíšek s Ga je ohříván dopadajícími elektrony. Vypařené atomy Ga jsou výstupní aperturou kolimovány a dopadají na vzorek.

Maximální pravděpodobnost ionizace molekul dusíku nastává při srážce s elektrony o energii přibližně 100 eV, čemuž byl přizpůsoben rozdíl potenciálů na wolframovém vláknu a ionizační mřížce. Aby v průběhu depozice nedocházelo ke značnému odprašování atomů z povrchu vzorku, je napětí na ionizační mřížce pouze $U_m = 50$ V. Wolframové vlákno tedy musí být na plovoucím potenciálu $U_v = -50$ V, aby rozdíl napětí mezi wolframovým vlákem a ionizační mřížkou byl 100 V a molekuly dusíku mohly být s vysokou pravděpodobností ionizovány. Jelikož vlákno je na potenciálu $U_v = -50$ V, okolí zdroje se pro elektrony jeví jako kladná elektroda na potenciálu 0 V, ke které jsou elektrony přitahovány. Z tohoto důvodu bylo kolem wolframového vlákna vyrobeno stínění [33]. Pokud je na kalíšek s galliem přivedeno nízké napětí ($U_k < 100$ V), gallium není zahříváno a iontově-atomární zdroj lze použít jako zdroj nízkoenergií iontů N_2^+ .

3.5 Faradayova sonda

K určení proudového profilu iontového svazku lze využít Faradayovu sondu, která je schématicky znázorněna na obr. 3.5. Iontový svazek prochází vstupní aperturou ke sběrné elektrodě, kde dopadající ionty vyvolají elektrický proud mezi touto elektrodou a zemí. Aby měření nebylo ovlivňováno okolními ionty, které neprošly vstupním otvorem, je sběrná elektroda stíněna uzemněným obalem. Za vstupní aperturou je umístěna decelerační elektroda bránící úniku sekundárních elektronů, které mohou vznikat při dopadu iontů na vnitřní stěnu Faradayovy sondy.



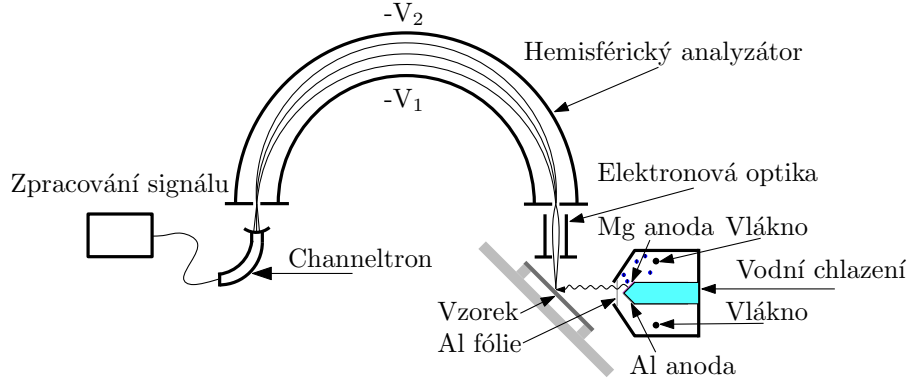
Obr. 3.5: Schéma Faradayovy sondy. Svazek iontů prochází vstupní aperturou a dopadá na sběrnou elektrodu. Mezi sběrnou elektrodou a zemí je měřen elektrický proud odpovídající dopadajícímu množství iontů.

3.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy* nebo též ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [34] je velmi rozšířená metoda, která se využívá k analýze povrchů a utratených vrstev. Touto metodou můžeme zjistit chemické složení vzorku a vazby mezi atomy. Poskytuje nám také informace o tloušťce ultratenké vrstvy a rozložení atomů ve vrstvě v závislosti na hloubce pod povrchem. Pro správnou funkci této metody je nutná podmínka pro tlak v komoře $p < 10^{-5}$ Pa.

Princip rentgenové fotoelektronové spektroskopie je znázorněn na obr.3.6. Základním prvkem této sestavy je zdroj rentgenového záření (*rentgenka*), kde jsou ze žhaveného vlákna emitovány elektrony, které jsou urychlovány napětím (desítky kV) směrem na hliníkovou Al nebo hořčíkovou Mg anodu. Zde může dojít k vyražení elektronu z vnitřní energiové hladiny atomu anody, kde je vzniklý nezaplňený atomový orbital zaplněn elektronem z vyšší energiové hladiny. Při přechodu elektronu mezi hladinami dojde k vyzáření fotonu o energii rovné rozdílu energií těchto energiových hladin. Tímto procesem vzniká tzv. charakteristické záření, které záleží na struktuře atomu a je tedy charakteristické pro každý prvek. U Al má charakteristické záření energii $E_{Al} = 1486,6$ eV a u Mg $E_{Mg} = 1253,6$ eV. V rentgence vzniká i tzv. brzdné záření, které je tvořeno náhlým zpomalením elektronu či změnou jeho směru při nárazu na povrch. Na rozdíl od charakteristického záření má brzdné záření spojitě spektrum. Jelikož se při dopadu elektronů anoda značně zahřívá, je nutné použít vodní chlazení. Celá rentgenka je od vzorku oddělena tenkou hliníkovou

fólií, aby se zabránilo dopadu elektronů na vzorek a případnému ohřívání vzorku. Aby bylo získáno monochromatické rentgenové záření, je užito difrakce na krystalu křemene, pomocí které lze dosáhnout pološířky čáry vystupujícího záření pouze $E_{\text{FWHM}} = 0,3 \text{ eV}$.



Obr. 3.6: Schématické znázornění aparatury pro rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii.

Monochromatické rentgenové záření dopadá na vzorek, kde může pronikat až do hloubky několika μm . Atom může energii fotonu absorbovat a předat vnitřnímu elektronu, který je následně z atomu emitován. Vzorek však opustí pouze fotoelektrony, které jsou emitovány z atomů situovaných jen několik nm pod povrchem. Fotoelektrony emitované ze vzorku jsou detekovány zpravidla hemisférickým analyzátozem, jenž slouží k určení rozložení kinetických energií fotoelektronů. Hemisférický analyzátor je tvořen dvěma soustřednými hemisférami s poloměry $R_1 < R_2$ a potenciály $-V_1 > -V_2$. Pro kinetickou energii prošlého fotoelektronu E_k pak platí

$$e(V_2 - V_1) = E_k \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (3.1)$$

kde $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je náboj elektronu. Signál elektronů je zesílen v kanálkovém násobiči (*channeltron*) a zpracováván počítačem.

Pro každý prvek je charakteristická vazebná energie elektronu E_B . Kinetická energie fotoelektronu E_k souvisí s vazebnou energií E_B

$$E_k = h\nu - E_B - \phi, \quad (3.2)$$

kde $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ je Planckova konstanta, ν je frekvence dopadajícího rentgenového záření a ϕ je výstupní práce analyzátoru.

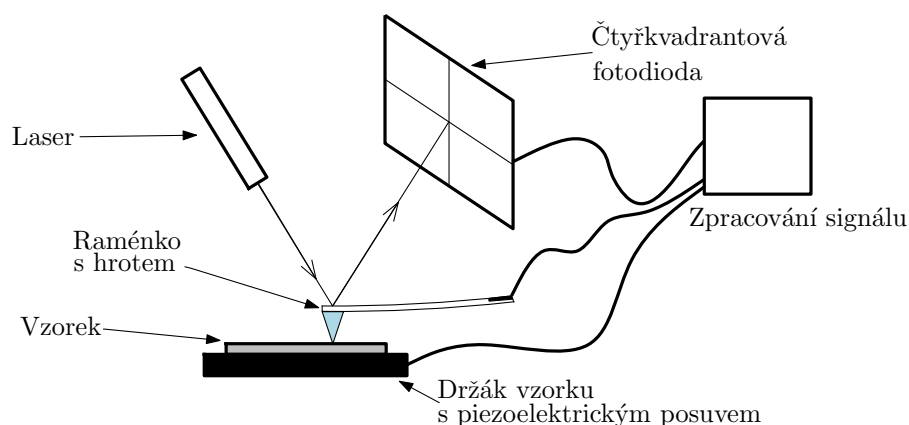
Vazebná energie umožňuje v naměřeném spektru rozlišovat prvky vyskytující se ve vzorku pomocí význačných píků. Lze také rozeznat chemickou vazbu mezi atomy, protože při ní dochází ke změně vazebné energie atomu, tzv. chemickému posuvu.

U některých energiových hladin atomu může docházet ke štěpení. Vznik dubletu je způsoben rozdílnou velikostí celkového momentu hybnosti elektronu $|\vec{j}|$.³ Základní tvar píků je lorentzovský, avšak kvůli hemisférickému analyzátoru získává i tvar gaussovský. Výsledný pík je pak konvolucí jednotlivých příspěvků. Mimo píky se ve spektru vyskytuje určité pozadí. Elektron, který ve vzorku podléhá nepružným srážkám, ztrácí část své energie. Ve spektru se tyto příspěvky vyskytují na straně s vyšší vazebnou energií, takže se pozadí za každým píkem zvětšuje.

3.7 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM - *Atomic Force Microscopy*) je jednou z technik metody SPM (*Scanning Probe Microscopy*), pomocí které lze analyzovat povrchy a ultratenké vrstvy. Technikou AFM je možné měřit topografii povrchu. Často však informace pouze o topografii nejsou dostatečné, a proto se společně s měřením AFM využívá dalších SPM metod. Tyto další metody umožňují měřit mnoho vlastností povrchu, např. lokální vodivost, výstupní práci nebo rozložení povrchového náboje.

Schéma AFM mikroskopu je znázorněno na obr. 3.7. Studium povrchu probíhá díky interakci povrchu s ostrým hrotem, který je uchycen na konci pružného raménka. Poloha raménka je sledována úzkým laserovým svazkem, který se od něho odráží na čtyřkvadrantovou fotodiodu. Ta při vychýlení raménka zaznamenává změny proudu ve svých jednotlivých kvadrantech, a pokud při měření rastrujeme po povrchu vzorku, můžeme následně rekonstruovat topografii povrchu. Rastrování probíhá pomocí piezoelektrického posuvu, na který je uchycen vzorek nebo raménko.



Obr. 3.7: Schématické znázornění aparatury pro mikroskopii atomárních sil.

³Celkový moment hybnosti elektronu $\vec{j}$ vzniká složením orbitálního $\vec{l}$ a spinového $\vec{s}$ momentu hybnosti.

Metoda AFM je prováděna ve dvou základních módech, kontaktním a bezkontaktním. V kontaktním módu je raménko přitlačováno na vzorek a hrot přejíždí v těsné blízkosti vzorku⁴. V tomto módu může AFM mikroskop pracovat v režimu konstantní výšky, kdy vzdálenost hrotu a povrchu je neměnná a pomocí laserového svazku jsou měřeny výchylky raménka. Dalším možným režimem v kontaktním módu je režim konstantní síly. Při stálé velikosti prohnutí raménka jsou měřeny napěťové impulzy zpětné vazby, které ovládají posuv raménka ve směru kolmém na povrch vzorku. Kontaktní mód může vést k poškození vzorku, proto se užívá i mód bezkontaktní. Raménko rozkmitané piezoelektrickými prvky na svou rezonanční frekvenci se přiblíží k povrchu vzorku na vzdálenost desítek nm a interakcí se vzorkem se změni frekvence jeho oscilací. Poté je možné měřit posuv frekvence raménka nebo posuv fáze kmitů raménka vůči budící síle. Tento posuv je funkcí přitažlivé síly mezi povrchem substrátu a hrotem, tedy funkcí vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku.

⁴Velikost odpudivé síly působící na hrot je v rozmezí 10 - 1000 nN [35].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava substrátů

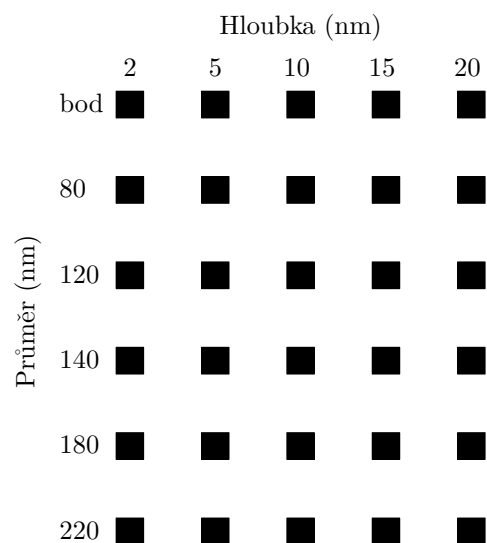
Selektivního růstu gallia nebo gallia nitridu může být dosaženo díky ulpívání atomů pouze na specifických místech substrátu, jako jsou například nerovnosti povrchu nebo místa na povrchu s odlišným materiálem substrátu. Povrch substrátu může být složen z materiálů s různými koeficienty ulpění, čehož využívá metoda lokální anodická oxidace [36]. Také lze na povrchu substrátu vytvořit struktury, které slouží jako preferenční místa pro nukleaci deponované vrstvy. Takové struktury na substrátu lze vytvořit metodami elektronové nanolitografie [37], optické nanolitografie [38] nebo metodou FIB. V této bakalářské práci bylo využito leptání povrchu substrátu metodou FIB.

4.1.1 Modifikace povrchu fokusovaným iontovým svazkem

Pro selektivní růst Ga a GaN nanostruktur byly substráty modifikovány pomocí metody FIB. K tomuto účelu bylo využito tzv. dvousvazkového systému kombinující techniku FIB a SEM (zařízení LYRA3 XM od firmy TESCAN). Substrát pro selektivní růst byl získán modifikací křemíkového vzorku s rozměry $5 \times 17 \text{ mm}^2$ a tloušťkou 300 - 350 μm . Pro naše experimenty byl použit křemík Si(1 1 1) řezaný pod úhlem 4° . Tyto substráty s rezistivitou 0,029 - 0,038 $\Omega\cdot\text{cm}$ byly dopovány fosforem a pokryty nativní vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2) o tloušťce 1 - 2 nm.

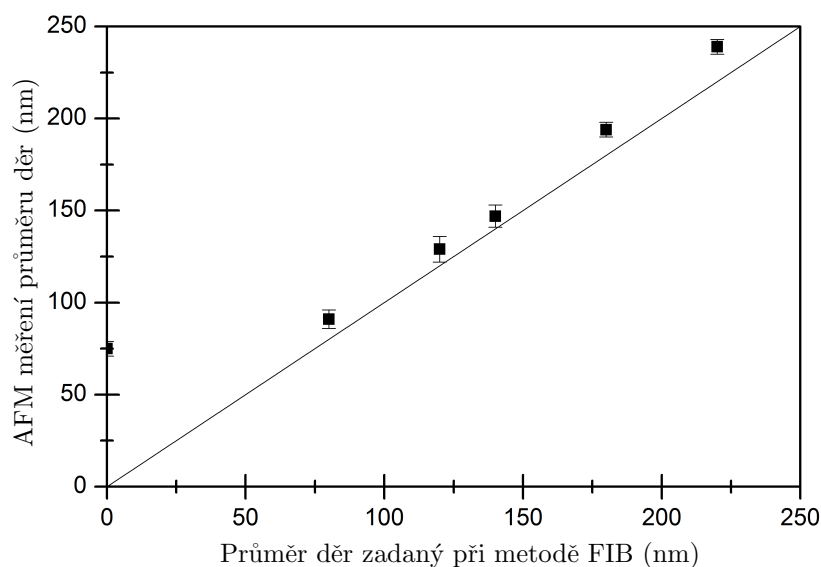
Na křemičitém substrátu byly vytvořeny technikou FIB čtyři systémy matic. Každý systém obsahoval 5×6 matic, které byly složeny ze souboru 10×10 totožných kruhových děr. Jednotlivé matice se od sebe lišily průměrem a hloubkou děr. Hloubky děr v různých maticích byly voleny v rozmezí hodnot 2 - 50 nm a průměry děr se pohybovaly od bodového až po 220 nm. Uspořádání matic v jednom systému je schématicky znázorněno na obr. 4.1. Jednotlivé systémy matic se od sebe lišily roztečí děr, jejichž hodnoty byly 400 nm, 500 nm, 700 nm a 1000 nm. Na každém substrátu byla mezi systémy vytvořena speciální značka pro lepší orientaci v průběhu analýzy vzorku.

Aby byly určeny skutečné parametry děr, byl jeden vzorek ze série vyrobených substrátů proměřen na AFM mikroskopu (zařízení NT - MDT NTegra Prima). Analýzou bylo zjištěno, že rozteče děr se téměř shodují s parametry zadanými při modifikaci substrátů metodou FIB, odchylka od zadaných hodnot byla maximálně 4 %. Avšak průměry a hloubky děr se od požadovaných parametrů výrazně lišily, jak vyplývá z obr. 4.2. Nejistota hodnot parametrů děr měřených pomocí AFM mikroskopu je malá; i když se parametry děr od zadaných hodnot značně liší, je možné



Obr. 4.1: Schéma systému matic vytvořených technikou FIB.

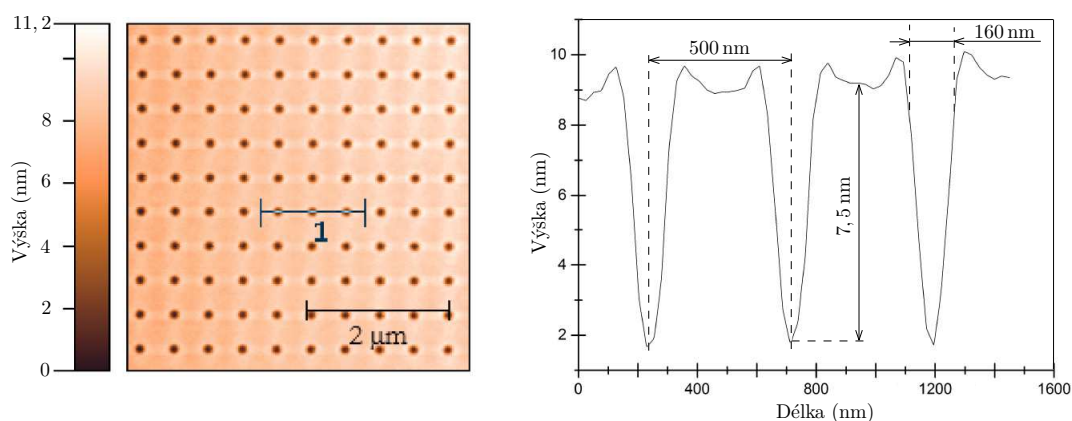
vyrobit sérii velmi podobných děr. Při menší zadané hloubce děr se průměr děr od těchto parametrů lišil méně, s větší hloubkou odchylka od zadaných hodnot průměrů rostla. Z grafu na obr. 4.2 je patrné, že díru s téměř nulovým průměrem nelze vytvořit, minimální možný průměr děr vytvořených metodou FIB do Si substrátu je přibližně 75 nm.



Obr. 4.2: Srovnání průměrů děr zadaných při metodě FIB s měřením AFM. Nejistoty pro konfidenční interval 95% pravděpodobnosti byly určeny z měření 25 různých děr.

Z AFM měření znázorněné na obr. 4.3 je zřejmé, že vytvořené díry nemají konstantní průměr v celé své hloubce, tvar děr je spíše kuželovitý. Tento jev je způsoben tím, že na okraji iontového svazku gallia při modifikaci substrátu metodou FIB je

hustota toku částic menší než ve středu svazku, tudíž se na okraji díry odpráší méně částic. Profil svazku iontů také zapřičiňuje tvorbu vyvýšenin na okrajích děr vysokých 0,4 - 1,5 nm. Nedostatečná hustota dopadajících iontů na okraji svazku způsobuje převahu rozkladu povrchové struktury substrátu nad odprašováním a atomy se ve vznikající struktuře pouze přeskupí, nikoli odpráší. Může tak docházet k amorfizaci povrchu. K vytváření vzedmutých okrajů také částečně přispívá re-depozice odprašených atomů. Kvůli výše uvedeným vadám povrchu substrátu modifikovaného metodou FIB nebylo možné měřit průměry děr o hloubce pod 2 nm, jelikož celá díra zanikla v nežádoucích deformacích povrchu. Celé měření topografie povrchu užitím metody AFM je ovlivněno konvolucí hrotu¹ s povrchem. Z tohoto důvodu se změřená topografie od struktury reálného povrchu částečně odchyluje.



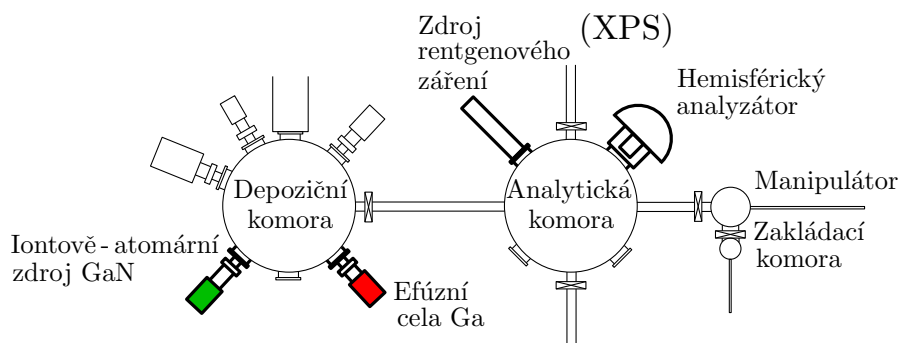
Obr. 4.3: Vlevo AFM měření topografie matice s roztečí děr 500 nm, hloubkou 15 nm a průměrem 140 nm. Vpravo získaný profil povrchu substrátu pod úsečkou 1.

4.1.2 Odstranění nečistot

Před samotnou depozicí gallia nebo gallia nitridu bylo nutné z povrchu vzorku odstranit nežádoucí nečistoty. Proto byl vzorek před vložením do UHV aparatury ofouknut plynným dusíkem, aby byly odstraněny větší prachové částice. Vzorek byl následně vložen do UHV komplexní aparatury ($p < 10^{-7}$ Pa), která se skládala z několika komor, jejichž uspořádání je znázorněno na obr. 4.4. V tomto komplexu byl vzorek žíhán procházejícím elektrickým proudem, probíhaly zde veškeré depozice Ga a GaN a také bylo možné provést analýzu vzorku metodou XPS.

Žíhání substrátu modifikovaného metodou FIB probíhalo v rozmezí teplot 450 - 500 °C. Teplota substrátu byla měřena optickým emisním pyrometrem. Při této teplotě byly ze substrátu odstraněny základní nadesorbované nečistoty (např. H₂O,

¹Byl použit hrot CSG10, poloměr špičky hrotu je přibližně 6 nm.



Obr. 4.4: Schéma UHV aparatury; jednotlivé UHV komory jsou od sebe hermeticky odděleny. V depoziční komoře je iontově-atomární zdroj GaN a efúzní cela Ga, v analytické komoře je možné analyzovat vzorek metodou XPS a zakládání vzorku do UHV aparatury je umožněno přes zakládací komoru.

CO_2 , CO , H_2 , O_2 , uhlovodíky). Teplota při žíhání by neměla přesáhnout $T = 600^\circ\text{C}$, aby nedošlo k odstranění nativní vrstvy SiO_2 . Vzorek byl žíhán po dobu $t > 120$ min.

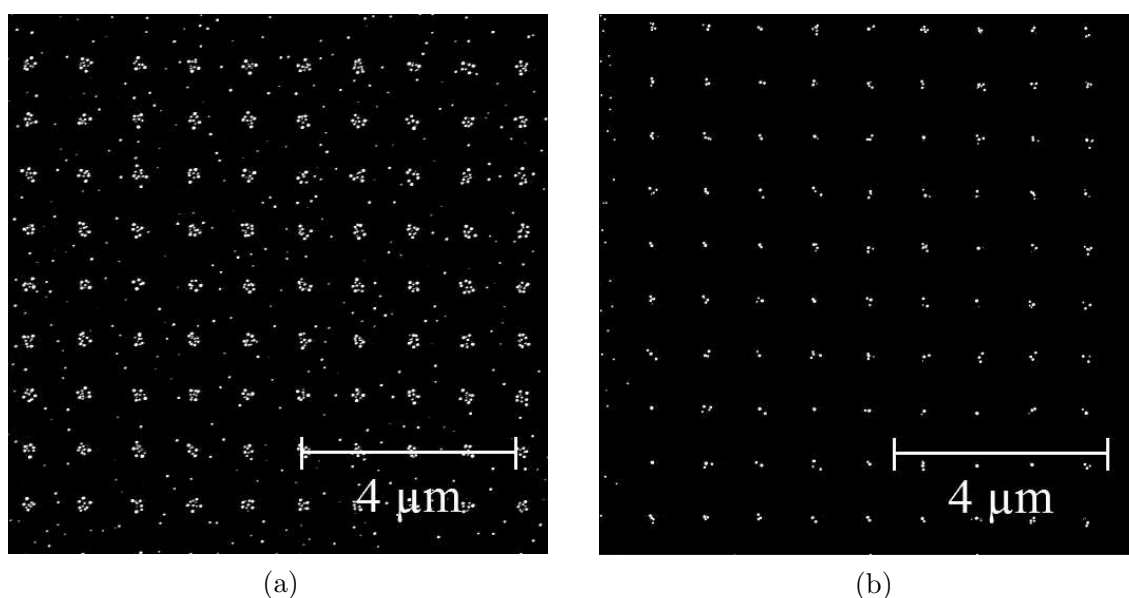
4.2 Selektivní růst Ga

V rámci bakalářské práce byla provedena série depozic Ga na SiO_2 substrát modifikovaný metodou FIB. K depozici Ga byla použita efúzní cela od firmy Omicron umístěná v depoziční komoře UHV aparatury (schéma systému komor na obr. 4.4). Tlak v komoře při depozici Ga byl přibližně $p = 7 \cdot 10^{-8}$ Pa. Proud protékající wolframovým vláknem I_v byl vždy nastavován tak, aby elektrický proud měřený mezi stěnou kolimátoru a zemí byl $I_{\text{flux}} = 77$ nA. Velikost proudu protékající vláknem se pohybovala v rozmezí 2,5 - 2,6 A, záleželo na množství gallia v kalíšku. Odhadovaná hodnota depoziční rychlosti při takovém toku gallia je přibližně $0,04 \text{ ML} \cdot \text{min}^{-1}$ [39]. Potenciál na kalíšku byl při všech experimentech nastaven na hodnotu $U_k = 800$ V.

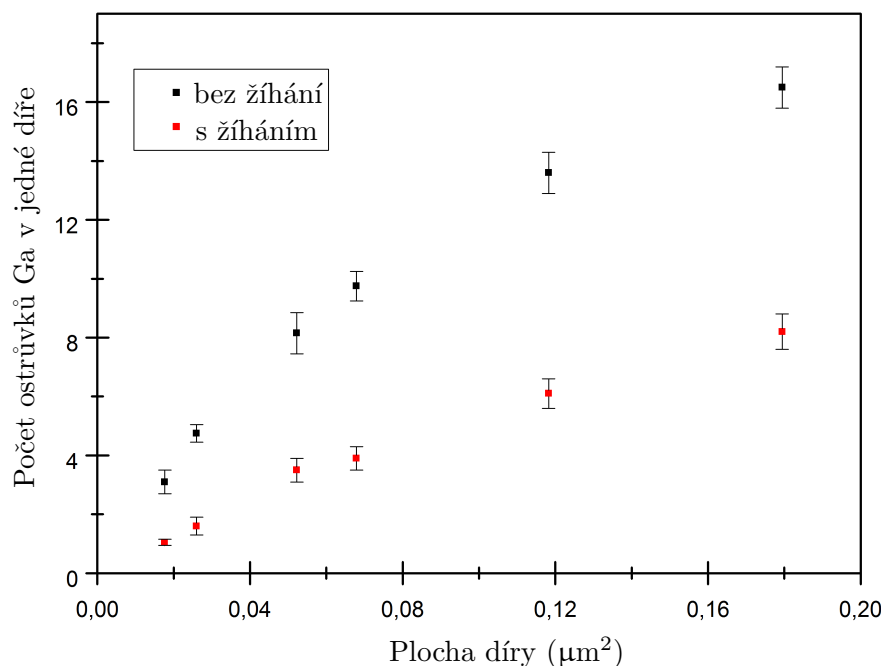
Depozice byly prováděny za různých teplot substrátů a různých dob trvání procesu depozice a následného žíhání. Teplota substrátu při depozici byla zvolena na 280°C a 300°C . Nastavení přesné teploty vzorku v tomto rozsahu bylo značně problematické. Vzorek byl v UHV aparatuře ohříván průchodem elektrického proudu a jeho teplota byla měřena optickým emisním pyrometrem. Pyrometr však určuje teplotu přesně v rozmezí hodnot $400^\circ\text{C} < T < 1600^\circ\text{C}$. Byla tedy změřena teplota, při které byl substrát před depozicí žíhán, a z ní lineární aproximací vypočítána přibližná hodnota proudu procházejícího vzorkem při požadované teplotě. Takto získané hodnoty nejsou sice úplně přesné, ale bylo tak možné dosáhnout opakovatelnosti experimentu.

Byla provedena depozice gallia při teplotě substrátu 280°C po dobu 120 min.

Jak je patrné z obr. 4.5a, selektivního růstu bylo dosaženo pouze částečně, gallium se usazovalo přednostně v dírách, avšak některé ostrůvky gallia se vytvořily i mimo struktury vytvořené metodou FIB. V každé díře se nevytvořil pouze jeden ostrůvek gallia, ale vyskytovalo se zde 2-19 ostrůvků Ga. Při dalším experimentu bylo gallium na substrát deponováno opět po dobu 120 min při teplotě 280 °C, ale následně po skončení depozice byl vzorek ještě 20 min žíhán na teplotě 280 °C. Při těchto podmínkách depozice došlo k selektivnímu růstu gallia na SiO₂ substrát modifikovaný metodou FIB, viz obr. 4.5b. Počet Ga ostrůvků v jedné díře se redukoval na 1-10, avšak došlo i k jejich zmenšení. Kromě Ostwaldova zrání (viz kap. 1.1) při zahřívání vzorku se tedy gallium při difundování po povrchu substrátu částečně desorpovalo. Srovnání počtu ostrůvků Ga v dírách různých průměrů z těchto dvou depozic je znázorněno na obr. 4.6.



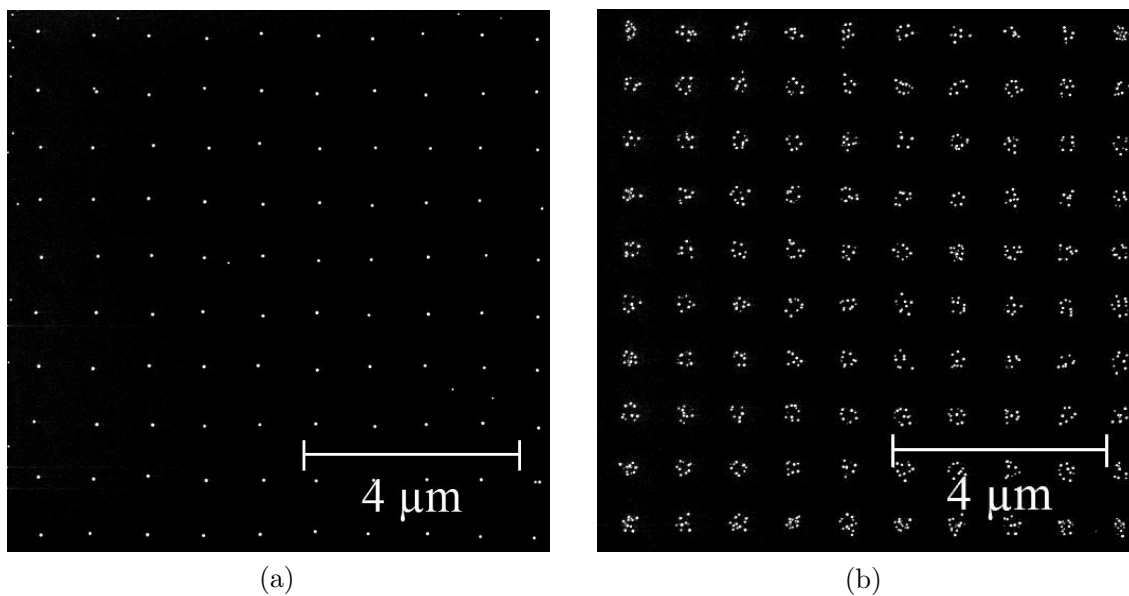
Obr. 4.5: SEM měření selektivního růstu Ga, kdy byla vybrána matice děr s roztečí 1000 nm, hloubkou 10 nm a průměrem 80 nm; (a) depozice Ga po dobu 120 min při teplotě 280 °C; (b) depozice Ga po dobu 120 min při teplotě 280 °C a následné žíhání vzorku po dobu 20 min při teplotě 280 °C.



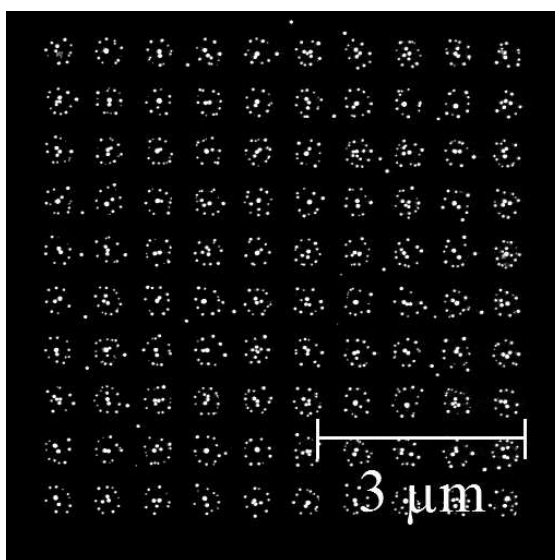
Obr. 4.6: Závislost počtu ostrůvků gallia v díře na ploše díry v matici s roztečí 1000 nm po depozici za 280 °C po dobu 120 min (bez žíhání) a po dobu 120 min s následným žíháním po dobu 20 min. Plocha díry byla počítána z hodnot získané při AFM měření. Nejistota u jednotlivých hodnot pro konfidenční interval 95% pravděpodobnosti byla počítána ze SEM měření 20 různých děr.

V dírách s nejmenším průměrem se převážně vyskytoval právě jeden ostrůvek gallia (obr. 4.7a). Při větších průměrech děr se vytvořilo v každé díře více ostrůvků gallia, ale při rozteči děr 1000 nm byly ostrůvky Ga umístěny pouze po jejím obvodu, středy děr většinou zaplněné nebyly (obr. 4.7b). Při menší rozteči děr ulpělo na povrchu substrátu větší množství Ga a u děr s větším průměrem se kromě ostrůvků gallia rozprostřených po obvodu díry vytvořily 1 - 4 objemnější Ga ostrůvky přímo uprostřed díry (obr. 4.8).

Nadále byla provedena depozice gallia při teplotě substrátu 300 °C po dobu 60 min. Doba depozice byla zkrácena, aby bylo zjištěno, zda-li se gallium při zvýšené teplotě převážně nedesorpuje. Pomocí měření na SEM mikroskopu bylo zjištěno, že gallium vytvářelo ostrůvky na celém povrchu substrátu a k selektivnímu růstu nedošlo, ostrůvky gallia pokrývaly celý vzorek bez upřednostňování růstu v dírách, viz obr. 4.9a. Ostrůvky Ga jsou velmi malé, z čehož lze soudit, že v průběhu depozice Ga došlo k problému s aparaturou a vzorek nebyl zahříván na stanovenou teplotu. Další depozice gallia na SiO₂ substrát za teploty 300 °C probíhala 120 min

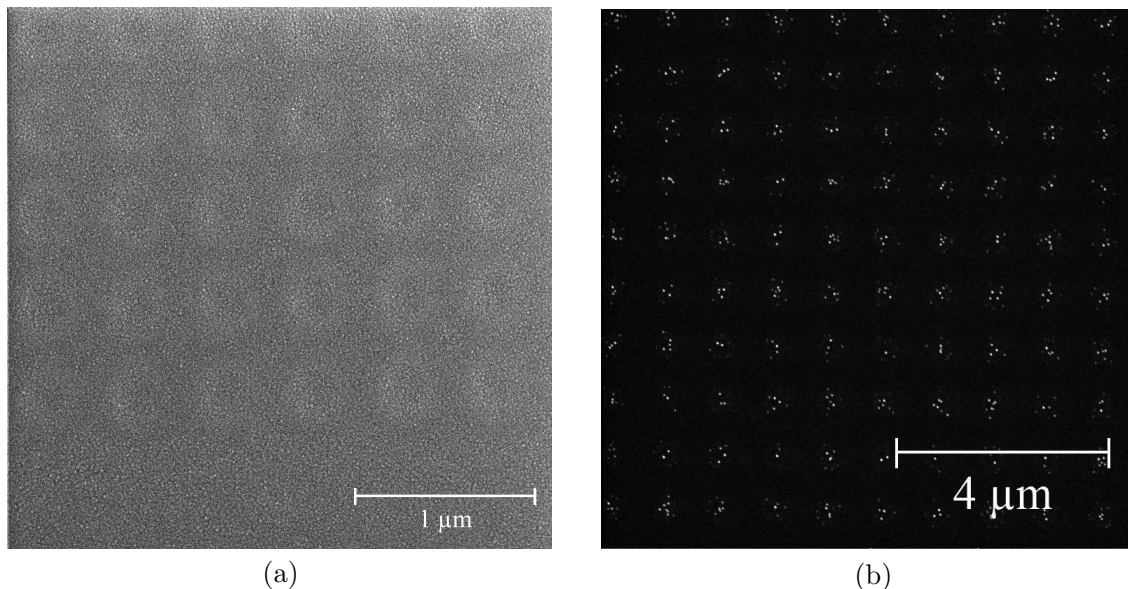


Obr. 4.7: SEM měření vzorku po depozici Ga po dobu 120 min při teplotě 280 °C a následném žíhání vzorku po dobu 20 min při teplotě 280 °C; (a) matice děr s roztečí 1000 nm, hloubkou 2 nm a bodovým průměrem; (b) matice děr s roztečí 1000 nm, hloubkou 2 nm a průměrem 220 nm.



Obr. 4.8: SEM měření vzorku po depozici Ga po dobu 120 min při teplotě 280 °C a následném žíhání vzorku po dobu 20 min při teplotě 280 °C, matice děr s roztečí 700 nm, hloubkou 2 nm a průměrem 220 nm.

a posléze byl vzorek ještě 20 min žíhán při teplotě 300 °C. Z měření na SEM mikroskopu bylo zjištěno, že při takto definovaných podmínkách došlo k selektivnímu růstu Ga (obr. 4.9b). Při depozici po dobu 120 min při 300 °C vznikly znatelně menší Ga ostrůvky ve srovnání s depozicí za teploty 280 °C. Počet ostrůvků v dírách se snížil, a dokonce v některých dírách se ostrůvky gallia nevyskytovaly vůbec.



Obr. 4.9: SEM měření po depozici Ga při teplotě 300 °C; (a) matice děr s roztečí 500 nm, hloubkou 10 nm a průměrem 220 nm, depozice Ga po dobu 120 min; (b) matice děr s roztečí 1000 nm, hloubkou 10 nm a průměrem 220 nm, depozice Ga po dobu 120 min a následné žíhání vzorku po dobu 20 min při teplotě 300 °C.

4.3 Selektivní růst GaN

Byla provedena série depozic GaN na SiO₂ substrát modifikovaný metodou FIB. Při depozici GaN bylo využito procesu postnitridace. Nejprve bylo pomocí efúzní cely naneseno gallium, které následně bylo nitridováno svazkem iontů N₂⁺ o energii 50 eV získaného z iontově - atomárního zdroje. Při současné depozici Ga a N₂⁺ se na povrchu substrátu ihned vytvoří klastry GaN, které mají velmi krátkou difúzní délku, takže by k selektivnímu růstu nedošlo a vzorek by byl celý pokrytý GaN. Bylo tedy užito procesu postnitridace, při kterém je nejdříve naneseno gallium, které difunduje po povrchu ve vzdálenosti závislé na teplotě (řádově 10² nm) a ulpívá na vytvořených strukturách. Poté je gallium vystaveno proudu iontů dusíku N₂⁺ o energii 50 eV.

Pro depozici Ga byla opět využita efúzní cela od firmy Omicron. Parametry efúzní cely byly nastavovány shodně s předchozími experimenty, kdy se jednalo o se-

lektivní růst Ga. Potenciál na kalíšku byl nastaven na $U_k = 800$ V a elektrický proud měřený mezi kolimátorem a zemí byl $I_{\text{flux}} = 77$ nA. Velikost proudu protékajícího wolframovým vláknem se pohybovala v rozmezí 2, 5 - 2, 6 A. Tlak v UHV komoře při depozici Ga byl udržován na hodnotě $p = 7 \cdot 10^{-8}$ Pa.

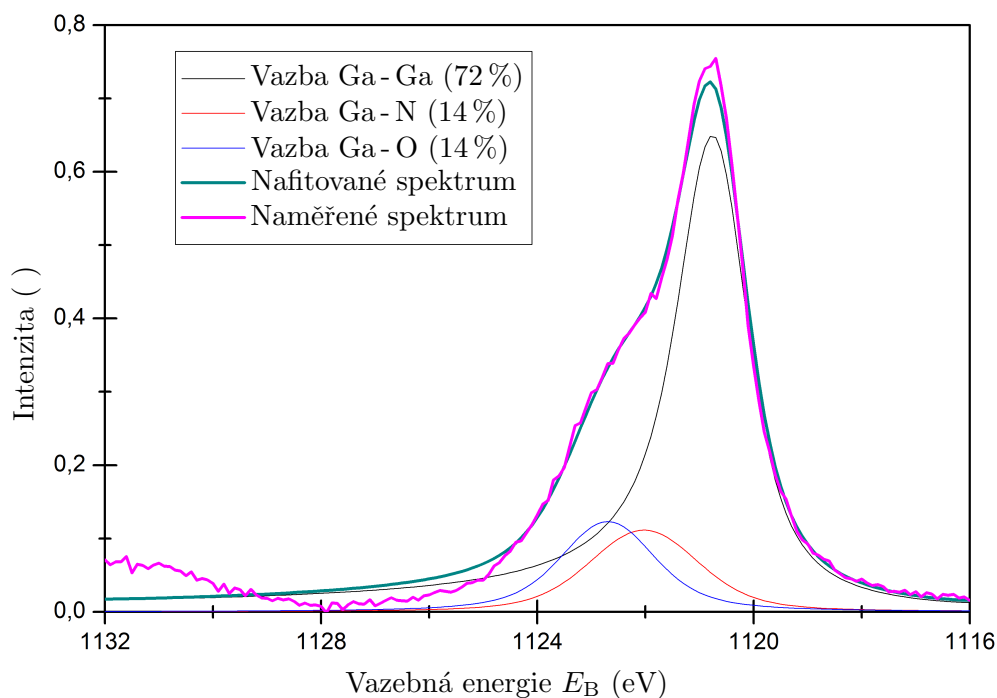
K depozici N_2^+ byl použit iontově-atomární zdroj vyvinutý na ÚFI FSI VUT v Brně [33], viz kap. 3.4. Při všech experimentech bylo vlákno na plovoucím potenciálu $U_v = -50$ V a bylo žhaveno elektrickým proudem $I_v = 5,8$ A. Ionizační mřížka byla na potenciálu $U_m = 50$ V. Ionty byly extrahovány extrakční elektrodou s potenciálem $U_e = -305$ V a fokusovány fokusační elektrodou s potenciálem $U_f = -226$ V. Celý svazek iontů následně procházel kolimátorem s potenciálem $U_c = -770$ V. Potenciál na kalíšek s Ga v našem případě nebyl přiveden, iontově-atomární zdroj sloužil pouze jako zdroj nízkoenergiových iontů N_2^+ . Při depozici N_2^+ byl v komoře udržován tlak N_2 $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Při takovém nastavení parametrů iontově-atomárního zdroje byla proudová hustota iontů dusíku přibližně $j = 1,39 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (analyzováno Faradayovou sondou).

Depozice Ga a N_2^+ byly prováděny za různých teplot substrátů a různých dob trvání procesů depozice a žíhání. Teplota substrátu byla zvolena na 280°C a 300°C . Bylo využito poznatků z předchozích depozic Ga. Selektivní růst nastal vždy až poté, co se vzorek po depozici Ga ještě přibližně 20 min žíhal. Tudíž při tvorbě krystalků GaN byl vzorek po depozici Ga a před depozicí N_2^+ žíhán po dobu 15-20 min, aby došlo k selektivnímu růstu GaN.

Byla provedena depozice Ga a N_2^+ při teplotě 300°C . Gallium bylo deponováno po dobu 120 min a poté byl vzorek žíhán na teplotě 300°C po dobu 20 min. Ionový svazek N_2^+ byl detekován Faradayovou sondou. Do místa s největší proudovou hustotou iontů byl umístěn vzorek, na kterém poté probíhala nitridace po dobu 120 min.

Po skončení depozice byl vzorek analyzován metodou XPS. Naměřená data byla zpracována v programu Unifit [40]. Fitováním píku Ga $2p_{3/2}$ bylo zjištěno, že vazba Ga-N je zastoupena pouze ze 14 % (obr. 4.10). Vazebná energie gallia je u vazby Ga-Ga $E_B = 1120,9$ eV a u vazby Ga-N $E_B = 1122,2$ eV. Vzorek byl následně přesunut zpět do depoziční komory a nitridován dalších 60 min za teploty 300°C . Po depozici byl vzorek studován metodou XPS. Došlo k částečnému zvětšení píku představující vazbu Ga-N, avšak stále převažovala vazba Ga-Ga. Jelikož byl vzorek nitridován dlouhou dobu, v obou případech se při prokládání dat vyskytoval nezanedbatelný pík (velikostně srovnatelný s píkem vazby Ga-N) představující vazbu Ga-O. Vazebná energie gallia u vazby Ga-O je $E_B = 1222,9$ eV.

Další depozice probíhala za teploty 280°C . Tentokrát se jednalo o dvě sekvence. Nejdříve bylo Ga deponováno po dobu 120 min a poté byl vzorek 15 min žíhán. Následně byly ostrůvky Ga 60 min nitridovány. V druhé sekvenci bylo gallium depo-



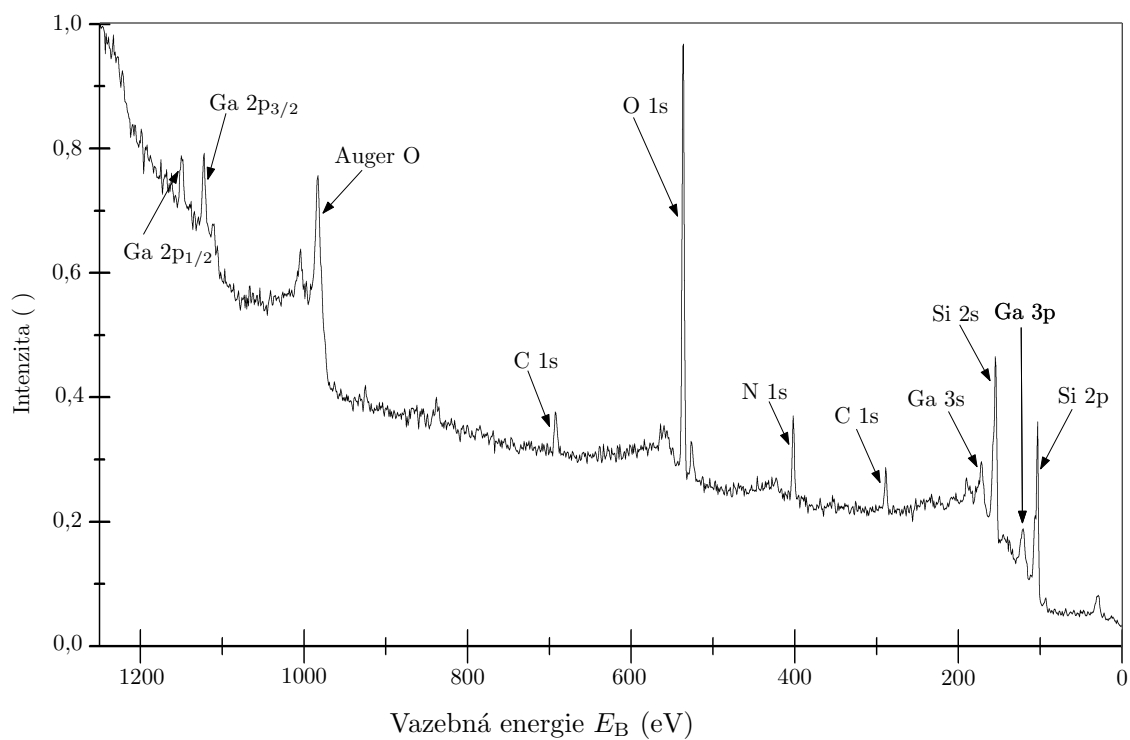
Obr. 4.10: Fitování píků Ga $2p_{3/2}$ získaných metodou XPS v programu Unifit po depozici Ga a N_2^+ za teploty 300°C .

nováno 60 min s následným žháním po dobu 15 min. Závěrečná nitridace probíhala 120 min. Po skončení celé depozice byl vzorek podroben analýze metodou XPS. Fitováním píku Ga $2p_{3/2}$ bylo zjištěno, že vazba Ga-N nastala pouze v 33 %. Při depozici došlo k problému s manipulátorem v UHV aparatuře a nebylo možné po detekci iontového svazku Faradayovou sondou přesunout vzorek přesně na určené místo. Průměr svazku iontů N_2^+ je malý (řádově jednotky mm), tudíž i menší odchylky při manipulaci se vzorkem byly znatelné. Po částečné opravě manipulátoru byla celá depozice s dvěma sekvencemi opakována na nový vzorek. K výraznému zlepšení však nedošlo. Dle fitování byla vazba Ga-N zastoupena v 36 % vrstvy. Svazek iontů N_2^+ byl změnou potenciálu na fokusační elektrodě rozostřen, čímž byla zvětšena stopa svazku iontů. Poté opět probíhala nitridace již měřeného vzorku, který byl následně analyzován metodou XPS. Poměr počtu vazeb Ga-N ku vazbám Ga-Ga se příliš nezměnil. Procentuální zastoupení vazby Ga-N vzrostlo na 38 %.

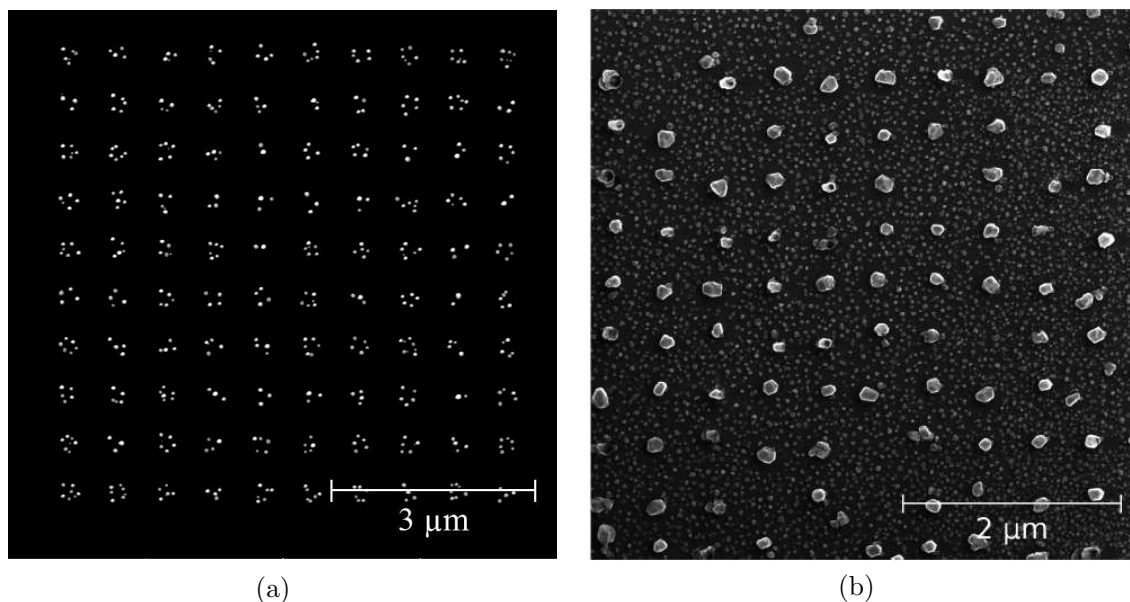
Další depozice GaN probíhala opět ve dvou sekvencích za teploty 280°C . Po depozici gallia po dobu 120 min byl vzorek 20 min žhán. Následně byly ostrůvky gallia 60 min nitridovány. V další sekvenci bylo gallium deponováno 60 min s následným žháním po dobu 20 min. Nitridace vzorku probíhala 90 min. Vzorek byl proměřen metodou XPS. Fitováním píku Ga $2p_{3/2}$ byla zjištěna přítomnost vazby Ga-N v 47 % vrstvy. V celkovém spektru vazebných energií získaného metodou XPS se však

vyskytoval význačně velký pík kyslíku O 1s (obr. 4.11). Tato kontaminace krystalků GaN byla pravděpodobně způsobena znečištěnou aparaturou pro přívod plynného dusíku N₂ do iontově-atomárního zdroje. Před dalším experimentem byla aparatura pro přívod dusíku po několik hodin vypékána. I přes značnou kontaminaci GaN krystalků byl vzorek proměřen na SEM mikroskopu. Z obr. 4.12a je zřejmé, že k selektivnímu růstu došlo, krystalky GaN se vyskytovaly jen uvnitř děr. V práci P. Mareše [41] bylo také užito sekvenční depozice GaN, avšak k selektivnímu růstu došlo pouze částečně, viz obr. 4.12b. Krystalky GaN pokrývaly celý povrch substrátu, ale největší byly právě v oblasti děr. Na rozdíl od práce P. Mareše byl v experimentální části této bakalářské práce vždy po depozici gallia vzorek 15-20 min žíhán na depoziční teplotě. Ostrůvky gallia se tak vytvořily jen v dírách vytvořených technikou FIB a GaN mohl vznikat pouze ve vytvořených strukturách. Počet krystalků GaN vzniklých po depozici ve dvou sekvencích je znázorněn v grafu na obr. 4.13. S rostoucí plochou díry se přibližně lineárně zvětšoval i počet ostrůvků. Počty krystalků GaN v dírách v matici s roztečí děr 1000 nm byly přibližně stejné jako u matice s roztečí děr 700 nm. Počet krystalků GaN je menší než počet samotných ostrůvků Ga (viz kap. 4.2 obr. 4.6). Některé ostrůvky Ga se v průběhu procesu postnitridace spojily a byly vytvořeny větší klastry a také se gallium v průběhu depozice při zahřívání vzorku částečně desorpovalo.

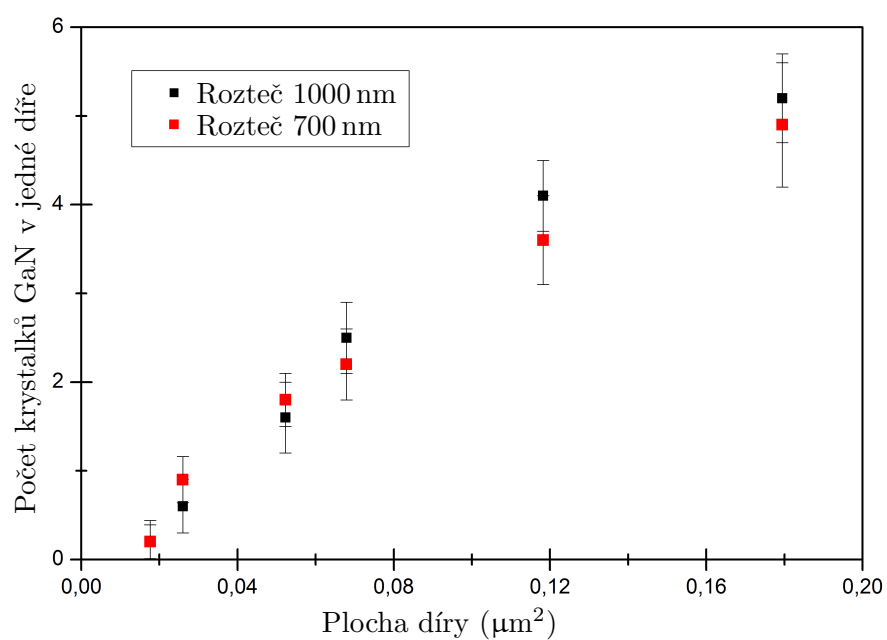
Poslední depozice byla provedena ve dvou sekvencích za teploty 280 °C. Gallium bylo deponováno po dobu 120 min a následně byl vzorek 15 min žíhán. Nitridování vzorku probíhalo 60 min. V druhé sekvenci bylo Ga deponováno po dobu 60 min a vzorek byl poté 15 min žíhán. Závěrečná nitridace probíhala po dobu 90 min. Po analýze vzorku metodou XPS bylo zjištěno, že vazba Ga-N nastala přibližně v 50 % vazeb Ga. Proto byl vzorek vrácen do depoziční komory a nitridován po dobu 30 min. Analýzou vzorku metodou XPS byl zjištěn výskyt vazby Ga-N v 60 % vrstvy nadeponovaného materiálu. Takto připravený vzorek byl studován na SEM mikroskopu, kde se ukázalo, že k selektivnímu růstu GaN nedošlo, viz obr. 4.14a. Během depozice došlo k přerušení ohřevu substrátu, a vzorek tak nebyl po čas depozice žíhán. Tudíž gallium téměř nedifundovalo po povrchu a krystalky GaN se vytvořily po celém povrchu substrátu. Na obr. 4.14b jsou již patrné krystalky GaN vytvořené uvnitř matice. Z částečné preference tvorby GaN v oblasti děr předpokládáme, že substrát byl na začátku depozice žíhán a klastry GaN se vytvářely pouze v dírách. V průběhu depozice bylo žíhání přerušeno a GaN se poté vytvářelo po celém povrchu substrátu.



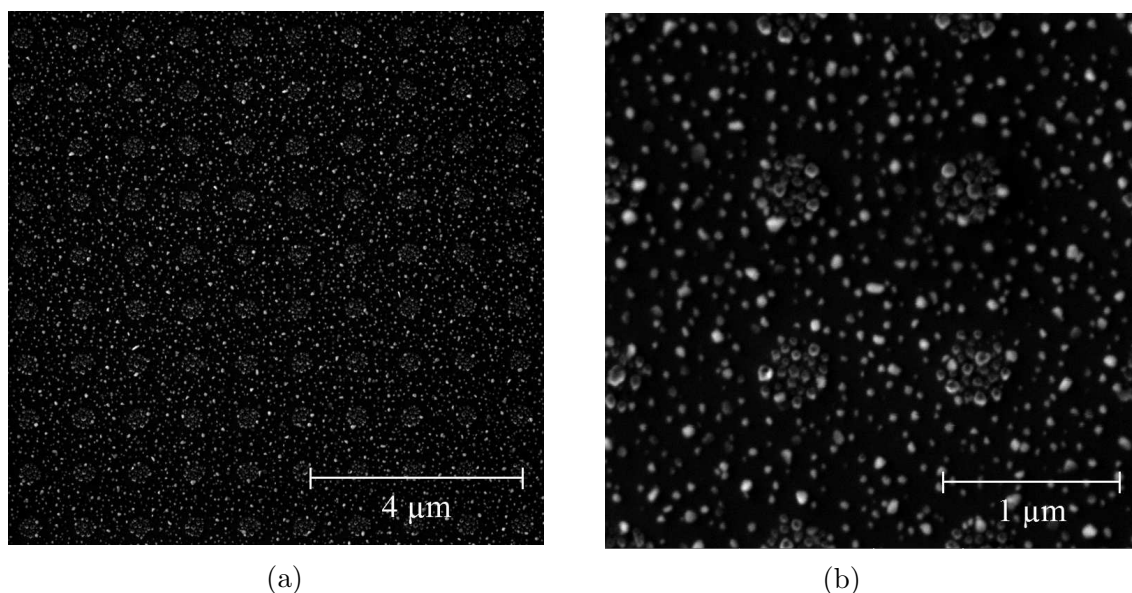
Obr. 4.11: XPS měření vzorku po depozici GaN ve dvou sekvencích za teploty 280 °C. Z grafu je zřejmý význačný pík O 1s.



Obr. 4.12: (a) SEM měření po depozici GaN ve dvou sekvencích při teplotě 280 °C, matice děr s roztečí 700 nm, hloubkou 10 nm a průměrem 80 nm; (b) SEM měření po depozici GaN v pěti sekvencích při teplotě 300 °C, převzato z [41].



Obr. 4.13: Závislost počtu krystalků GaN v díře na ploše díry v matici s roztečí 1000 nm a 700 nm po depozici GaN ve dvou sekvencích za teploty 280 °C. Plocha díry byla počítána z hodnot získané při AFM měření. Nejistota u jednotlivých hodnot pro konfidenční interval 95% pravděpodobnosti byla počítána ze SEM měření 20 různých děr.



Obr. 4.14: SEM měření po depozici GaN ve dvou sekvencích, matice děr s roztečí 1000 nm, hloubkou 15 nm a průměrem 120 nm, během depozice došlo k přerušení žíhání. (a) celá matice; (b) výřez z matice, patrné krystalky GaN.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala selektivním růstem GaN na křemíkový substrát s nativní vrstvou oxidu křemičitého. Byla provedena rešeršní studie popisující tvorbu ultratenkých vrstev s ohledem na techniky přípravy GaN. Dále byly rozebrány metody přípravy a analýzy povrchů a ultratenkých vrstev užitých v experimentální části této bakalářské práce.

Experimentální část se věnovala přípravě substrátů vhodných pro selektivní růst Ga a GaN a dále byla popsána samotná depozice Ga a GaN s dosaženými výsledky. Na křemíkový substrát s nativní vrstvou SiO₂ byly fokusovaným iontovým svazkem vytvořeny systémy matic složené ze souboru kruhových děr. Jeden substrát modifikovaný metodou FIB byl proměřen na AFM mikroskopu. Byly zjištěny určité nedokonalosti vytvořených děr; jejich tvar byl spíše kuželovitý, na okrajích děr se vytvořily malé vyvýšeniny a rozměry děr se od zadaných parametrů částečně lišily. Tyto nedostatky vytvořených děr však další experimenty výrazně neovlivňovaly.

Byla provedena série depozic Ga vrstev na připravené vzorky. Jednotlivé experimenty se od sebe lišily teplotami substrátů a dobou trvání depozice a následného žíhání. Ze SEM měření bylo zjištěno, že po depozici Ga za teploty 280 °C po dobu 120 min nebylo selektivního růstu dosaženo, ostrůvky Ga se vytvořily po celém povrchu substrátu jen s částečnou preferencí oblastí děr. Při dalším experimentu byl po depozici Ga za teploty 280 °C vzorek dalších 20 min žíhán při teplotě 280 °C. Tentokrát selektivního růstu Ga bylo dosaženo, ostrůvky Ga se vyskytovaly pouze v oblasti vytvořených děr. Při menším průměru děr se v každé díře vyskytoval právě jeden ostrůvek Ga s obsazeností 100 %. Po obvodu děr s větším průměrem se vytvořilo ostrůvků Ga více (6-8) a při rozteči děr menší než 700 nm se uprostřed děr vytvořily 1-4 výrazně větší ostrůvky Ga. Další depozice Ga probíhaly za teploty 300 °C, kdy selektivní růst Ga nastal po depozici po dobu 120 min s následným 20min žíháním. Ostrůvky Ga však byly objemově menší než po depozici při 280 °C, proto se depozice Ga při teplotě 280 °C jeví jako vhodnější základ pro tvorbu krystalků GaN.

Dále byly provedeny experimenty s depozicí GaN. V průběhu experimentů však nastaly problémy s UHV aparaturou, proto bylo obtížné dosáhnout postnitridace GaN. GaN bylo deponováno sekvenčně užitím procesu postnitridace. Selektivního růstu GaN bylo dosaženo po depozici o dvou sekvencích za teploty 280 °C, kdy Ga bylo celkově deponováno po dobu 180 min a vzorek byl nitridován 150 min. Po depozici Ga byl vždy vzorek 20 min žíhán, aby se Ga usadilo pouze v dírách a následně nastal selektivní růst GaN. Při této depozici byla však UHV depoziční komora značně znečištěna, proto byl celý experiment zopakován. Analýzou nového vzorku pod SEM mikroskopem bylo zjištěno, že selektivní růst GaN téměř nenastal.

V průběhu depozice došlo k přerušení průtoku elektrického proudu substrátem a ten přestal být žíhán. Tudíž se GaN vytvořilo po celém povrchu substrátu.

Veškeré vzorky po depozici GaN byly studovány metodou XPS. Ve většině případů však na substrátu převažovala vazba Ga-Ga nad vazbou Ga-N. Během experimentů došlo k problému s manipulátorem v UHV komoře a vzorek tedy nemohl být při opakované nitridaci přesně umístěn na určené místo s nejvyšší hustotou toku iontů N_2^+ . Vzhledem k problému se stávajícím manipulátorem by bylo pro lepší reprodukovatelnost výsledků vhodné pořídit manipulátor nový. Další možný postup ve studiu selektivního růstu GaN je studovat závislost velikosti krystalků GaN na počtech sekvencí depozice. U zdařilých vzorků by pak mohla být provedena nejen XPS a SEM měření, ale i analýza fotoluminiscenční spektroskopií.

LITERATURA

- [1] GOWDA, M., FREITAS, J. A., FEIGELSON, B. N., *et al.*: Optical properties of bulk GaN crystals grown from solution at moderate pressure and temperature. *Journal of Crystal Growth*, 30 (15) (**2008**), p. 3941-3945.
- [2] MAYES, K., YASAN, A., MCCLINTOCK, R., *et al.*: High-power 280 nm AlGaIn light-emitting diodes based on an asymmetric single-quantum well. *Appl. Phys. Lett.*, 84 (**2004**), p. 1046-1048.
- [3] PEYRADE, D., TORRES, J., COQUILLAT, D., *et al.*: Equifrequency surfaces in GaN/sapphire photonic crystals. *Physica*, E17 (**2008**), p. 423-425.
- [4] KIM S.-J.: Vertical chip of GaN-based blue light-emitting diode. *Solid-State Electronics*, 49 (7) (**2005**), p. 1153-1157.
- [5] VENABLES, J. A.: *Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press (**2000**).
- [6] MITROPOULOS, A.C.H.: The Kelvin equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (**2008**), p. 643-648.
- [7] OHRING, M.: *Material Science of Thin Films*. Academic Press (**1992**).
- [8] ARTHUR, J. R.: Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, 500 (**2002**), p. 189-217.
- [9] MOHAMMAD, S. N., MORKOC, H.: Progress and prospects of group-III nitride semiconductors. *Progress in Quantum Electronics*, 20 (5-6) (**1996**), p. 361-525.
- [10] RENARD J.: *Optical properties of GaN quantum dots and nanowires*. [Doctoral Thesis.] Grenoble: Université Joseph Fourier (**2009**). 196 s.
- [11] MARUSKA, H. P., TIETJEN J. J.: The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 15 (**1969**), p. 327-329.
- [12] LESZCZYNSKI, M., BEAUMONT, B., FRAYSSINET, E., *et al.*: GaN homo-epitaxial layers grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 75 (**1999**), p. 1276-1278.
- [13] NAKAMURA, S., HARADA, Y., SENO, M.: Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl. Phys. Lett.*, 28 (**1991**), p. 2021-2023.

- [14] KIM, S., SCHROEDER, J. L., SANDS, T. D.: Pulsed selective epitaxial growth of hexagonal GaN microprisms. *Journal of Crystal Growth*, 310 (**2008**), p. 1107-1111.
- [15] CHENG, T. S., JENKINS, L. C., HOOPER, S. E., *et al.*: Selective growth of zinc-blende, wurtzite, or a mixed phase of gallium nitride by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 66 (**1995**), p. 1509-1511.
- [16] GERLACH, J. W., SCHRUPP, D., VOLZ, K., *et al.*: Low-energy ion assisted deposition of epitaxial gallium nitride films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 148 (1-4) (**1999**), p. 406-410.
- [17] GERLACH, J. W., SCHWERTBERGER, R., SCHRUPP, D., *et al.*: Texture and epitaxy by ion beam assisted deposition of gallium nitride. *Surface and Coatings Technology*, 128-129 (**2000**), p. 286-291.
- [18] SIDORENKO, A., PEISERT, H., NEUMANN, H., *et al.*: GaN nucleation on 6H-SiC(0 0 0 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30: Ga and c-sapphire via ion-induced nitridation of gallium: Wetting layers. *Surface Science*, 601 (18) (**2007**), p. 4521-4525.
- [19] TONG, W., HARRIS, M., WAGNER, B. K., *et al.*: Pulse source injection molecular beam epitaxy and characterization of nano-scale thin GaN layers on Si substrates. *Surface & Coatings Technology*, 200 (**2006**), p. 3230-3234.
- [20] RYU, J. H., OH, D. K., YOON, S. T., *et al.*: Optical characteristics of GaN single crystals grown by the HVPE: Effects of thermal annealing and N₂ plasma treatment. *Journal of Crystal Growth*, 292 (**2006**), p. 206-211.
- [21] LIU, L., EDGAR, J. H.: Substrates for gallium nitride. *Materials Science and Engineering*, R37 (**2002**), p. 61-127.
- [22] RISTIC, J., SÁNCHEZ-GARCÍA, M. A., CALLEJA, E., *et al.*: Growth of GaN layers on SiC/Si(1 1 1) substrate by molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering*, B93 (**2002**), p. 172-176.
- [23] DADGAR, A., POSCHENRIEDER, M., BLÄSING, J., *et al.*: MOVPE growth of GaN on Si(1 1 1) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 248 (**2003**), p. 556-562.
- [24] NEUMANN, L., GERLACH, J. W., RAUSCHENBACH, B.: Initial stages of the ion-beam assisted epitaxial GaN film growth on 6H-SiC(0001). *Thin Solid Film*, 520 (**2012**), p. 3936-3945.

- [25] HONDA, T., FUJITA, N., MAKI, K., *et al.*: Lattice constant of GaN grown on 6H-SiC by MOMBE. *Applied Surface Science*, 159-160 (**2000**), p. 468-471.
- [26] HONDA, Y., KAWAGUCHI, Y., OHTAKE, Y., *et al.*: Selective area growth of GaN microstructures on patterned (1 1 1) and (0 0 1) Si substrates. *Journal of Crystal Growth*, 230 (**2001**), p. 346-350.
- [27] BUTCHER, K. S. A., AFIFUDDIN, CHEN, P. P.-T., *et al.*: Recrystallization prospects for freestanding low-temperature GaN grown using ZnO buffer layers. *Journal of Crystal Growth*, 246 (**2002**), p. 237-243.
- [28] YU, Z., JOHNSON, M. A. L., BROWN, J. D., *et al.*: Study of the epitaxial-lateral-overgrowth (ELO) process for GaN on sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 195 (**1998**), p. 333-339.
- [29] NAKAMURA, S., SENOH, M., NAGAHAMA, S., *et al.*: InGaN/GaN/GaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 72 (**1998**), p. 211-213.
- [30] YAO, N.: *Focused ion beam systems*. Cambridge University Press, New York (**2007**).
- [31] KVASNICA, J.: *Statistická fyzika*. Academia Praha (**1998**).
- [32] VÁLYI, L.: *Atom and Ion Sources*. Akadémiai Kiadó, Budapest (**1977**).
- [33] MACH, J.: *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev (atomární a iontové svazkové systémy)*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, (**2009**). 103 s.
- [34] ČECHAL J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, (**2006**). 204 s.
- [35] BARTOŠÍK, M.: *Aplikace AFM v nanotechnologiích*. [Disertační práce.] Brno: VUT, FSI, (**2008**). 102 s.
- [36] BARTOŠÍK, M., KOLÍBAL, M., ČECHAL, J., *et al.*: Selective Growth of Metallic Nanostructures on Surfaces Patterned by AFM Local Anodic Oxidation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (10) (**2009**), p. 5887-5890.
- [37] CHOI, K., ARITA, M., ARAKAWA, Y.: Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 357 (**2012**), p. 58-61.

- [38] BURCKEL, D.B., HONGYOU FAN, THALER, G., *et al.*: Litographically defined carbon growth templates for ELOG of GaN. *Journal of Crystal Growth*, 310 (**2008**), p. 3113-3116.
- [39] KOLÍBAL, M., PRŮŠA, S., PLOJHAR, M., *et al.*: In situ analysis of Ga-ultrathin films by TOF-LEIS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 249 (**2006**), p. 318-321.
- [40] HESSE, R., STREUBEL, P., SZARGAN, R.: Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004. *Surf. Interface Anal.*, 37 (**2005**), p. 589-607.
- [41] MAREŠ, P.: *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*. [Bakalářská práce.] Brno: VUT, FSI, (**2012**). 48 s.