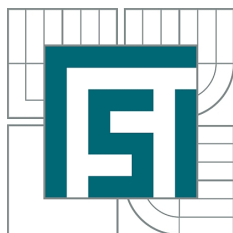


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

SELEKTIVNÍ RŮST GAN NANOSTRUKTUR NA KŘEMÍKOVÝCH SUBSTRÁTECH

SELECTIVE GROWTH OF GAN NANOSTRUCTURES ON SILICON SUBSTRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MIROSLAV KNOTEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. STANISLAV VOBORNÝ, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Miroslav Knotek

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901T043)**

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 diplomové práce:

Selektivní růst GaN nanostruktur na křemíkových substrátech

v anglickém jazyce:

Selective growth of GaN nanostructures on silicon substrates

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem diplomové práce bude optimalizace růstu GaN nanostruktur na křemíkových substrátech. Práce bude zaměřena na přípravu litografických struktur elektronovým svazkem a následnou depozici GaN vrstev na tyto struktury. Zvýšením teploty substrátu při depozici dochází ke zvýšení difúzní délky gallia na povrchu vzorku a tím k ovlivnění místa růstu GaN krystalu. Optimalizací procesu depozice (tok gallia, hustota proudu dusíkových iontů, teplota ...) budou nalezeny vhodné podmínky pro růst krystalů různých velikostí na strukturovaných vzorcích. Deponované struktury budou následně analyzovány metodami dostupnými v laboratoři (SEM, XPS, PL, ...)

Cíle diplomové práce:

- 1) Příprava vzorků pro selektivní růst GaN metodou elektronové litografie.
- 2) Depozice GaN vrstev na připravené substráty.
- 3) Analýza vytvořených struktur.

Seznam odborné literatury:

- [1] Cui, Z., Nanofabrication, Principles, Capabilities and Limits, Springer (2008)
- [2] Takahashi, K. et al., Wide Bandgap Semiconductors, Springer (2007)
- [3] Novák, T., Selektivní růst galium-nitridových tenkých vrstev na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu, diplomová práce, VUT v Brně (2013)

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

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 26.11.2014

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá depozicí tenkých vrstev nitridu gallia na křemíkové substráty pokryté maskami z negativního rezistu HSQ. Rezist byl strukturován elektronovou litografií za účelem vytvoření masek, ve kterých bylo dosaženo selektivního růstu GaN krystalů. Růst vrstev GaN byl prováděn pomocí metody MBE. Byly studovány různé podmínky depozice pro dosažení požadovaného selektivního růstu.

Abstract

This thesis deals with deposition of gallium nitride thin films on silicon substrates covered by negative HSQ resist. Resist was patterned via electron beam lithography to create masks, where the selective growth of crystals was achieved. Growth of GaN layers was carried out by MBE method. For achievement of desired selective growth, the various deposition conditions were studied.

Klíčová slova

GaN, HSQ rezist, elektronová litografie, tenké vrstvy, povrchová difúze, selektivní růst.

Keywords

GaN, HSQ resist, electron beam lithography, thin films, surface diffusion, selective growth.

KNOTEK, M.: *Selektivní růst GaN nanostruktur na křemíkových substrátech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Stanislava Voborného, Ph.D., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Bc. Miroslav Knotek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D. za čas a úsilí, které mi věnoval při vedení této práce a za odborné vedení, cenné rady a neocenitelnou vstřícnost při jejím vypracování.

Dále bych rád poděkoval Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., Ing. Josefu Polčákovi, Ph.D. a Ing. Mgr. Tomáši Šamořilovi za podnětné konzultace. Rád bych také poděkoval všem kolegům z Ústavu fyzikálního inženýrství za přátelskou atmosféru na pracovišti.

Tato práce vznikla s podporou projektu CEITEC - open access, kterému děkuji za poskytnutý přístrojový čas všech použitých zařízení.

Děkuji také mým rodičům a bratrům za psychickou i morální podporu po dobu celého studia.

Bc. Miroslav Knotek

Obsah

Úvod	3
1 Gallium a nitrid gallia	4
1.1 Gallium	4
1.2 Nitrid Gallia	5
1.3 Substráty pro růst GaN	8
2 Růst tenkých vrstev GaN	11
2.1 Teorie růstu tenkých vrstev	11
2.2 Metody přípravy GaN vrstev	13
2.3 Samouspořádaný růst GaN struktur	17
2.4 Metody selektivního růstu GaN	19
2.5 Selektivní růst GaN na ÚFI	23
3 Příprava vzorku a litografických struktur	24
3.1 Příprava substrátu	24
3.2 Použití rezistu pro elektronovou litografii	25
3.3 Elektronová litografie	27
4 Metody analýzy vzorků	31
4.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	31
4.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	32
4.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	33
4.4 Fotoluminiscence (PL)	34
5 Experimentální část	36
5.1 Postup přípravy vzorků	36
5.2 Proces depozice GaN na ÚFI	39
5.3 Přípravné experimenty	41
5.4 Selektivní růst GaN	53
5.5 Shrnutí experimentů	56
Závěr	59
Literatura	60
Seznam použitých zkratk	67

Úvod

Nitrid gallitý (GaN) je polovodič, kterému je v posledních dekáдах věnována velká pozornost. Je to polovodič s širokým a přímým pásem zakázaných energií.

GaN je zajímavý zejména díky jevu stimulované emise, ke které dochází v oblasti modrého a ultrafialového světla, díky čemuž nachází využití při výrobě LED diod a laserů. Dále je GaN používán při výrobě vysokofrekvenčních a vysokovýkonných tranzistorů. Z důvodu biokompatibility se objevují také různé aplikace v biologii. V neposlední řadě je zkoumána příprava GaN ve formě nanodrátů, které mohou například zvyšovat účinnost u již zmíněných LED diod díky větší aktivní ploše.

V rámci přípravy tenkých vrstev GaN je stále častěji využíváno selektivního růstu, kdy struktury GaN rostou na předem určených místech nebo s určitou pravidelností na místech v předem připravených maskách. Jednou z metod tvorby takových masek je elektronová nebo světelná litografie. Takto připravené masky mohou poté nabývat takřka libovolných velikostí v závislosti na velikosti vzorku či možnostech litografického procesu.

V této práci jsou studovány možnosti selektivního růstu GaN v maskách vytvořených z rezistu HSQ určeného pro elektronovou litografii. Použitá metoda přípravy těchto vrstev je MBE (Molecular Beam Epitaxy), která je dostupná na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně.

Práce je rozčleněna do pěti samostatných kapitol, přičemž první čtyři kapitoly se věnují teoretickému výkladu studované problematiky a poslední kapitola obsahuje experimentální část práce.

První kapitola se zabývá fyzikálními a chemickými vlastnostmi GaN a uvádí popis nejčastěji používaných substrátů při depozicích GaN.

Ve druhé kapitole je stručně uvedena teorie růstu tenkých vrstev se zaměřením na samouspořádaný a selektivní růst GaN. Rovněž jsou rozebrány nejčastější metody přípravy GaN vrstev. Zejména je zmíněna metoda MBE použitá v rámci experimentů této práce.

Třetí kapitola se zabývá metodikou přípravy křemíkových vzorků. Následují vlastnosti a charakteristika použitého elektronového rezistu HSQ. Dále je rozebrán proces elektro nové litografie s přiblížením dosažitelného rozlišení.

Kapitola čtvrtá obsahuje stručný popis vyhodnocovacích metod aplikovaných u vytvořených GaN vrstev a nanostruktur.

Pátá kapitola je věnována provedeným experimentům a analýzám vytvořených GaN struktur. Podrobně uvádí postup přípravy vzorků, zmiňuje problematiku měření teploty a specifikuje použitou depoziční aparaturu. Následuje diskuse provedených experimentů na základě analýzy vzorků příslušnými metodami. V závěru kapitoly je uvedeno shrnutí použitých postupů a získaných poznatků.

1. Gallium a nitrid gallia

1.1. Gallium

Gallium je měkký, tažný, neušlechtilý, snadno tavitelný kov stříbrné barvy, který krystalizuje v kosočtverečné krystalové struktuře. Jeho známou vlastností je velmi nízká teplota tání $29,8^{\circ}\text{C}$, což je teplota mírně převyšující teplotu pokojovou. Gallium bylo objeveno pomocí spektroskopie francouzským chemikem Paulem Emile Lecoq de Boisbaudranem v roce 1875.

Jedná se o poměrně vzácný kov vyskytující se v zemské kůře jen řídce. Gallium bylo pozorováno v mořské vodě a ve více než 280 minerálech (nerostech). Průměrná hojnost gallia v zemské kůře je $16,9\text{ ppm}^1$, v oceánech pak $22,4\text{ ppm}$ [1]. V koncentrované formě v podobě nerostu se v přírodě nenachází. Nejčastěji je přítomno jako příměs v rudách hliníku, zinku a olova [2]. Mezi největší producenty gallia patří Čína, Německo, Maďarsko a Japonsko. Světová roční produkce se pohybuje pod hranicí 300 tun s cenou 511 \$ za kilogram (cena platná pro čistotu gallia 99,9999 % v roce 2013 [3]).

V posledních letech je gallium široce využíváno v elektrotechnickém a polovodičovém průmyslu. Nejvíce vyráběné polovodiče na bázi gallia jsou zejména arsenid gallia (GaAs) a nitrid gallia (GaN), které jsou uplatňovány při výrobě integrovaných obvodů, infračervených LED diod, laserových diod, solárních článků a ve vysokorychlostních, vysokofrekvenčních a elektrooptických aplikacích [4], [5].

Gallium je díky svým vlastnostem velmi rozšířeno v iontových zdrojích na bázi tekutého kovu (LMIS - Liquid Metal Ion Source), které jsou součástí mikroskopů s fokusovaným iontovým svazkem (FIB - Focused Ion Beam). Mikroskopy vybavené metodou FIB lze využít například k lokálnímu odprašování povrchu nebo k samotné implantaci atomů gallia do povrchu vzorku [6]. S implantací galliových atomů souvisí amorfizace povrchu sloužící k mokrému leptání vzorku [7]. Tématu depozice, implantace a amorfizace povrchů atomy a ionty gallia metodou FIB bylo věnováno nespočet prací, např. [8], [9].

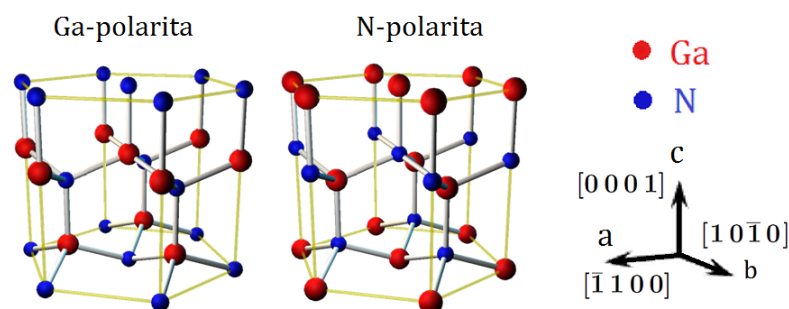
Pozornost byla také věnována pohybu a formování galliových struktur na různých substrátech, zejména GaAs [10]. Za určitých podmínek dojde ke zformování Ga koulí, které mohou být např. podkladem pro růst zlatých nanočástic [11]. Studie zabývající se podmínkami a vlastnostmi růstu Ga koulí na povrchu Si(1 1 1) již byly v minulých letech vypracovány i na Ústavu fyzikálního inženýrství [12], [13].

¹ppm označuje jednu částici z milionu (z angl. Particles per milion).

1.2. Nitrid Gallia

Nitrid gallia (nebo také nitrid gallitý) patří do III. skupiny nitridových polovodičů spolu s AlN (nitrid hlinitý), InN (nitrid inditý) a jinými. Je to tvrdý, stabilní, v čisté formě mechanicky odolný materiál. Při dopování se však stává křehkým. Je netoxický a biokompatibilní, což je vhodné v biologických aplikacích [14]. Základní fyzikální vlastnosti GaN jsou uvedeny v tabulce 1.1.

Vyskytuje se ve třech krystalových strukturách: v krychlových formách halitu a sfaleritu, nebo v krystalové formě wurtzitu (nejčastější forma). Wurtzitická forma je obvyklá také pro polovodiče AlN a InN.



Obrázek 1.1: Elementární buňka wurtzitické krystalické mřížky GaN, se znázorněním možných polarit. Převzato a upraveno z [15].

Wurtzitická struktura jde popsat jako dvě do sebe zasunuté šesterečné mřížky atomů gallia a dusíku. Takto vytvořený krystal charakterizují dva mřížkové parametry: délka hrany základny a a výška kváдру c . V případě GaN jsou šesterečné mřížky vzájemně posunuté o $3/8c$ (případně $5/8c$), jak je zobrazeno na obrázku 1.1. Velikosti mřížkových parametrů závisí na více faktorech, mohou být ovlivněny mechanickým napětím, teplotou, volným nábojem, přítomností nečistot a vzájemným rozdílem elektronegativity sloučených prvků². Poměr c/a byl pro ideální krystal GaN vypočten jako 1,633; experimentálně pak bylo změřeno 1,634 [17].

Šířka pásu zakázaných energií polovodičů III-V skupin se pohybuje od 0,7 eV pro InN, přes 3,39 eV pro GaN až po 6,2 eV pro AlN. Směšováním těchto materiálů lze velikost zakázaného pásu nastavit (anglicky tzv. bandgap engineering). Všechny tyto polovodiče mají velký potenciál využití v optických zařízeních, které jsou aktivní ve vlnových délkách od červené po ultrafialovou [17]. Obrázek 1.2 zobrazuje velikost pásů zakázaných energií v závislosti na délce chemické vazby u vybraných polovodičů.

Polarita a polarizace GaN

Povrchové i objemové vlastnosti materiálu jsou dány i jeho polaritou. Pokud GaN roste v rovině s Millerovým indexem (0001) , označované také jako rovina c , je možno rozlišit

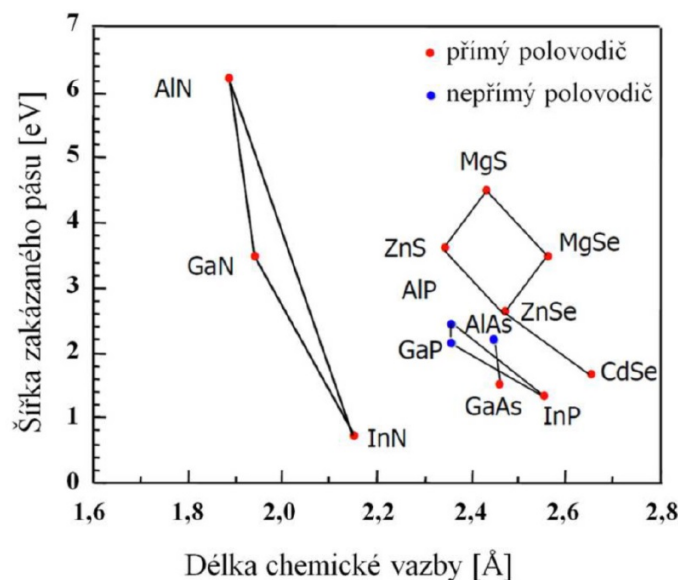
²Elektronegativita dusíku je 3,04, zatímco elektronegativita gallia je 1,81 [16].

Parametr	Hodnota
Mřížková konstanta ($\text{\AA}$), [17]	$a = 3,185$ $c = 5,187$
Koeficient teplotní roztažnosti ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$\Delta a/a = 5,59$ $\Delta c/c = 3,17$
Hustota (g/cm^3)	6,15
Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)	2500
Počet atomů v 1 cm^3	$8,9 \cdot 10^{22}$
Šířka zakázaného pásu (eV)	3,39
Rezistivita ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0,08 – 0,17
Tepelná vodivost (W/cm K)	1,3

Tabulka 1.1: Vybrané parametry pro GaN ve wurtzitickém uspořádání při teplotě 300 K, data jsou převzata z [18].

mezi dvěma typy polarity: Ga-polarita a N-polarita. Pokud rovina c není rovinou růstu, je GaN nepolární, častější je však vytvářen v polární formě. Ga-polarita nastává při posunu mřížky s galliovými atomy o $5/8 c$ vůči mřížce s atomy dusíku. Při vzájemném posunu o $3/8 c$ se jedná o N-polaritu. Obě tyto polarity jsou znázorněny na obrázku 1.1.

Povrchy GaN s Ga-polaritou vykazují hladší povrch, větší elektrický odpor a jsou chemicky inertní, což může komplikovat jejich následné zpracování. Naproti tomu GaN vrstvy s N-polaritou mají vyšší povrchovou drsnost, velký počet kyslíkových nečistot a vyšší četnost inverzních domén (tj. oblastí s opačnou polaritou). Navíc mohou být chemicky leptány a mají menší hustotu dislokací [19].



Obrázek 1.2: Šířky pásů zakázaných energií v závislosti na délce chemických vazeb vybraných polovodičů [19].

Následkem polární wurtzitické struktury mají nitridy III. skupiny spontánní a piezoelektrickou polarizaci. Ke spontánní polarizaci dochází za rovnovážných podmínek, kdy krystal není mechanicky namáhán. Její vektor má orientaci $[0001]$, příp. $[000\bar{1}]$, podle přítomné polarizace GaN. Míří tedy od substrátu k povrchu vrstvy nebo naopak.

Piezoelektrická polarizace vzniká pnutím materiálu způsobeném heteroepitaxním růstem na substrátu s rozdílným mřížkovým parametrem a různým koeficientem teplotní roztažnosti. Orientace této polarizace míří stejně jako u spontánní polarizace od substrátu k povrchu vrstvy nebo naopak podle přítomnosti tahového či tlakového mechanického namáhání [19], [20].

Zmíněné typy polarizace ovlivňují elektrické vlastnosti GaN. Význam mají v oblasti charakteristiky tranzistorů HFET (Heterojunction Field Effect Transistor), HEMT (High Electron Mobility Transistor) a jiných [21], [22].

Dotování GaN

Realizace vodivosti typu p (p -GaN) či n (n -GaN) je stěžejním faktorem pro dosažení účinných výkonnostních zařízení. Dosažení vodivosti typu n je snadné, protože tuto vodivost vykazuje nijak nedotovaný GaN jednak kvůli galliovým intersticiálům a dusíkovým vakancím a kvůli přítomným křemíkovým nebo kyslíkovým nečistotám [23]. Vodivost typu n lze také dosáhnout dotováním germaniem nebo selenem. GaN s n vodivostí má koncentraci elektronů obvykle v rozmezí 10^{16} - 10^{20} cm^{-3} [17].

Příprava GaN s vodivostí typu p je však mnohem náročnější. Dosud jediným užívaným dopantem za účelem vytvoření p -GaN je hořčík. Samotné GaN se před dotováním obvykle žíhá, nebo ozařuje elektronovým svazkem o nízkých energiích za účelem odstranění vodíku, který je ve vrstvě přítomný po chemické depozici z plynné fáze (viz kapitola 2.2). Koncentrace děr u p -GaN je v rozsahu 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} [17].

Aplikace GaN

Jedno z využití GaN je při snižování ztrát ve spínaných zdrojích. Ztráty konvenčních spínaných zdrojů užívajících křemíkové tranzistory MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) jsou nízké, ale jejich ztráty v rovnovážném stavu jsou poměrně vysoké. Použitím unipolárních GaN tranzistorů³ a diod je umožněno snížení takovýchto ztrát, včetně ztrát vzniklých při spínání, čímž je otevřeno potenciální použití například v domácích spotřebičích [24].

Jiné využití může být při výrobě bipolárních tranzistorů BJT (Bipolar Junction Transistor) a tranzistorů MESFET (Metal Semiconductor Field Effect Transistor). V případě MESFET tranzistorů je namísto klasického p - n přechodu použit Schottkyho přechod v podobě GaN epitaxní vrstvy s vrstvou SiO_2 (oxid křemičitý). Tyto tranzistory byly shledány

³Unipolární tranzistor je tranzistor řízený elektrickým polem, z angl. FET - Field Effect Transistor.

stabilní při teplotách 400 °C, za kterých pracovaly po dobu 1800 hodin. Průrazné napětí těchto tranzistorů je v současné době 550 V při maximálním proudu 15 A [24]. GaN MES-FET tranzistory jsou vhodné zejména u mikrovlnných aplikací [25]. V případě bipolárních tranzistorů jsou kvůli problémům výroby GaN s vodivostí typu p studovány hlavně tranzistory s multivrstvami GaN v n - p - n uspořádání. Jejich spolehlivost byla testována při teplotě 300 °C a pracovní životnost těchto tranzistorů byla přes 300 hodin [26].

V posledních letech je ve výzkumu věnována pozornost při růstu GaN nanodrátků či nanovláken (případně nanosloupců)⁴, které jsou slibnou cestou v aplikacích LED diod, unipolárních tranzistorů, ve fotovoltice aj. [27]. Na rozdíl od 2D tenkých GaN povrchů mají nanodrátky větší aktivní plochu [28]. Díky jejich vlnovodným vlastnostem je možné zvýšit vnitřní kvantovou účinnost a také zvýšit účinnost emise světla LED diod až o 50 % [29].

1.3. Substráty pro růst GaN

Na kvalitu a vlastnosti tenké vrstvy GaN má naprosto zásadní vliv použitý substrát. Důležitými parametry substrátu jsou: mřížkové konstanty, krystalická struktura, reaktivita, termodynamické a elektrické vlastnosti a také příprava samotného povrchu substrátu. Tím je určen nejen typ struktury nadeponované tenké vrstvy, případně krystalu, ale i krystalová orientace, povrchová morfologie, elastické napětí a koncentrace defektů [30]. Vzájemné rozdíly těchto parametrů u substrátu a GaN mají za následek jevy, které ovlivňují výslednou kvalitu nadeponované vrstvy. Dochází zejména ke vzniku mechanického napětí na rozhraní substrátu a vrstvy, vzniku dislokací nebo v krajním případě až mikroprasklin, což výslednou kvalitu vrstvy výrazným způsobem znehodnocuje. Rozdíl chemického složení substrátu a vrstvy může způsobit kontaminaci výsledné vrstvy [31].

Protože GaN není vyráběno v komerční sféře a vhodné substráty pro homoepitaxní růst GaN nejsou zatím k dispozici, případně je jejich cena nepřiměřeně vysoká, nebo kvalita není na úrovni jiných dostupných substrátů, jsou vrstvy GaN nanášeny heteroepitaxně. V tabulce 1.2 jsou uvedeny vybrané parametry nejčastěji používaných substrátů.

Arsenid gallia (GaAs)

GaAs je stejně jako GaN polovodič III-V skupiny. Výhodou při epitaxním růstu GaN je jejich izoelektronová⁵ struktura, která je shodná se sfaleritickým GaN. Další výhodou je dobře zvládnutý proces výroby GaAs, jsou dostupné substráty různých krystalových orientací, v polárním i nepolárním uspořádání a s nízkou rezistivitou. Nevýhodami jsou velké rozdíly mřížkových konstant a koeficientů teplotní roztažnosti, špatná tepelná vodivost a nízká teplotní stabilita.

⁴V anglické literatuře jsou nazývány: nanowires, nanorods, nanocolumns či whiskers.

⁵Mající stejný počet elektronů, nebo stejnou elektronovou strukturu.

Parametr	GaAs	Si	SiC	Al ₂ O ₃
Typ krystalové struktury	sfaleritická	diamantová	wurtzitická	hexagonální
Mřížková konstanta (Å)	$a = 5,654$	$a = 5,431$	$a = 3,081$ $c = 15,117$	$a = 4,765$ $c = 12,982$
Hustota (g / cm ³)	5,32	2,33	3,21	3,98
Koeficient teplotní roztažnosti ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	$\Delta a/a = 6,03$	$\Delta a/a = 2,62$	$\Delta a/a = 4,46$ $\Delta c/c = 4,16$	$\Delta a/a = 6,6$ $\Delta c/c = 4,8$
Šířka zakázaného pásu (eV)	1,43	1,12	2,39 – 3,33	8,1 – 8,6
Rezistivita ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\sim 1 \cdot 10^4$	$< 5 \cdot 10^4$	$10^2 - 10^3$	$> 10^{11}$
Tepelná vodivost (W / cm K)	0,45	1,56	4,94	0,3 – 0,5
Cena za 4" wafer (USD \$)	120 – 400	10 – 200	400 – 3000	60 – 460

Tabulka 1.2: Vybrané parametry nejpoužívanějších substrátů pro růst GaN [30], [31].
Ceny jsou orientační [32], [33].

GaAs v krystalickém uspořádání (001) je jedním z mála substrátů, na kterých roste GaN ve sfaleritické formě. GaAs s orientací (111) je využíváno k růstu GaN ve wurtzitické formě. Limit použití tohoto substrátu nastává při vyšších teplotách. Při teplotě nad 750 °C začíná dekompozice GaAs, čili jeho rozklad na tekuté Ga a páry As [34].

Nitridací GaAs dojde ke zlepšení podmínek pro nukleaci GaN, zároveň poklesne rozdíl mřížkových konstant a dojde k potlačení dekompozice substrátu. Výsledkem je zformování tenké dusíkové vrstvy, která umožní epitaxní růst GaN a zvýší kvalitu GaN vrstvy [31].

Křemík (Si)

Nejčastějším substrátem obecně je bezesporu křemík díky jeho fyzikálním vlastnostem, vysoké kvalitě, široké dostupnosti a nízké ceně křemíkových waferů. Povrch křemíkového substrátu může být extrémně hladký a jeho krystalová struktura je díky zvládnuté technologii výroby s nízkým relativním počtem defektů než je tomu u jiných substrátů. Křemíkové wafery jsou dostupné v celé řadě velikostí v různých krystalografických orientacích a s různými dotujícími příměsemi, které určí výslednou vodivost typu n či p . Nicméně kvalita deponovaných GaN vrstev je horší než je tomu u jiných substrátů, jako jsou karbid křemíku nebo safír vzhledem k nekompatibilitě mřížkových parametrů a rozdílu koeficientů teplotní roztažnosti.

Povrchu křemíku je však obvykle pokryt nativní vrstvou oxidu křemičitého (SiO₂), který se chová jako izolant. Další nevýhodou je snadné vytvoření vrstvy nitridu křemičitého (Si₃N₄) po styku povrchu Si s reaktivním dusíkem. Tyto vrstvy jsou amorfni a znesnadňují nebo znemožňují epitaxní růst GaN, případně způsobují, že rostoucí vrstva je směsí wurtzitického a sfaleritického GaN.

Na křemíku v rovině (001) je možné růst wurtzitický i sfaleritický GaN. Nejvíce je však využíváno roviny (111). Vzhledem k velkému množství defektů ve výsledné vrstvě a možném praskání vrstvy v důsledku mechanického napětí při chladnutí je možno využít

depozice mezivrstev (buffer layers), které mají příznivější mřížkový parametr a napětí je možno rozdělit na dvě či více rozhraní. Vhodnou mezivrstvou pro nanášení epitaxních vrstev GaN je polovodič AlN, který může být i samotným substrátem. Mezivrstva může být také ze stejného materiálu jako je deponovaná vrstva, obvykle nanesená za nízké teploty. Substrát je poté pokryt vysokým počtem nukleačních jader, které zcela překrývají původní substrát a na nich požadovaná vrstva roste homoepitaxně [31], [35].

Karbid křemíku (SiC)

Dalším používaným substrátem je karbid křemíku. Jedná se o odolný, tvrdý a polymorfní polovodič. SiC má vysokou tepelnou vodivost, po dotování disponuje i vysokou elektrickou vodivostí. Největší výhodou je malý rozdíl v mřížkových koeficientech (3,4 %), přesto dostatečně velký pro vznik vysoké hustoty defektů v GaN vrstvě. Epitaxní růst GaN přímo na SiC je problematický z důvodu nízké vzájemné smáčivosti. Tento problém lze opět vyřešit přidáním mezivrstvy. Příprava hladkého povrchu je obtížná, vlivem mechanického leštění povrchu SiC je jeho drsnost řádově desetkrát větší než u safíru. Hustota dislokací dosahuje hodnot 10^4 cm^{-2} . Další nevýhodou substrátů SiC je jejich velmi vysoká cena [31].

Existuje více než 250 jeho polytypů, které se vzájemně liší vrstvením jednotlivých atomových rovin křemíku a uhlíku. Každý má unikátní elektrické a optické vlastnosti. Pro epitaxi GaN vrstev jsou nejdůležitější polytyp 3C-SiC, který má sfaleritickou strukturu a polytypy 4H- spolu s 6H-SiC, které mají wurtzitickou strukturu [17].

Safír (Al_2O_3)

Nejrozšířenějším substrátem pro růst GaN vrstev je safír neboli oxid hlinitý (Al_2O_3). Byl použit pro úplně první epitaxní růst GaN v roce 1969 [36]. Rozdíl v mřížkových konstantách činí 16 %, což má za následek poměrně velkou četnost dislokací, řádově 10^{10} cm^{-2} . Koeficient teplotní roztažnosti safíru je větší než u GaN, po vychladnutí je tedy v narostlé vrstvě přítomno pnutí. Toto pnutí může u tlustších vrstev vézt k prasknutí jak substrátu, tak i vrstvy. Safír je elektrický izolátor a špatný vodič tepla, což je komplikace při výrobě elektronických zařízení. Atomy kyslíku přítomné v safíru mohou difundovat do vrstvy GaN a tím změnit jeho elektrické vlastnosti [30].

Epitaxní vrstvy GaN rostou nejčastěji na rovině c safíru. Takto rostlý GaN má stejnou orientaci, jen je otočen o 30° vůči substrátové rovině c . GaN vrstvy rostoucí na safírové rovině a jsou orientovány stejně jako v předešlém případě, mají navíc výhodu snadného štípání, které je využitelné při přípravě laserových diod vyzařujících z hrany [31].

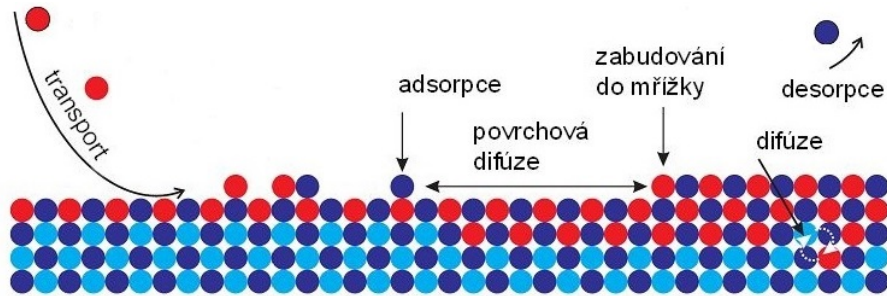
2. Růst tenkých vrstev GaN

2.1. Teorie růstu tenkých vrstev

Tenké vrstvy rostou na substrátu následkem chemické reakce plynů poblíž substrátu nebo po dopadu a adsorpci částic na povrch substrátu. Během tvorby vrstvy na substrátu dochází k řadě jevů, které jsou znázorněny na obrázku 2.1. Pokud má částice po dopadu na substrát dostatečnou energii, může se po povrchu pohybovat, jde o tzv. povrchovou difúzi. Důsledkem difúze je zvýšená pravděpodobnost umístění částice do energiově výhodné polohy na povrchu substrátu, tím dojde k adsorpci. Pokud má částice energii příliš vysokou, může dojít k odrazu částice od povrchu, její desorpci, případně k odprášení jiných částic z povrchu substrátu. Zda dochází k adsorpci či desorpci vyjadřuje koeficient ulpění:

$$\kappa = \frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{dop}}}, \quad (2.1)$$

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



Obrázek 2.1: Fyzikální a chemické procesy probíhající na povrchu substrátu [37].

Po dopadu částic na povrch substrátu dojde k utváření vazeb a podle způsobu, jak jsou dopadající atomy a molekuly k povrchu navázány, rozlišujeme *fyzisorpci* a *chemisorpci*. Fyzisorpce reprezentuje slabou vazbu mezi adsorbátem a povrchem, protože hlavní roli zde hrají slabé van der Waalsovy síly s typickými vazebnými energiemi v řádech 10-100 meV. U chemisorpce je vytvořena silná vazba s typickými vazebnými energiemi 1-10 eV.

Významným faktorem při procesech probíhajících na povrchu substrátu je střední doba pobytu částice na povrchu τ . Je definována jako průměrná doba mezi adsorpcí a desorpcí adsorbátu a je dána vztahem

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

kde τ_0 je perioda vibrací částice na povrchu (typicky 10^{-12} s), E_D je aktivační energie desorpce a T je teplota substrátu. Povrch substrátu bývá obvykle pokryt množstvím různých defektů a nehomogenit, které zvyšují velikost E_D a tím i dobu pobytu částic.

Významnou roli při růstu vrstvy hraje povrchová difúze, což je pohyb adsorbovaných atomů nebo molekul na povrchu substrátu. Tento pohyb je způsoben teplotní aktivací a je náhodný. Aby mohla částice difundovat do jiné polohy v krystalické mřížce, musí mít dostatečnou energii pro překonání potenciálu mezi dvěma polohami v mřížce. Vzdálenost mezi jednotlivými adsorpčními místy je dána difúzní délkou λ_S dle vztahu:

$$\lambda_S \cong \sqrt{\tau_S D_S}, \quad (2.3)$$

kde τ_S je doba procesu difúze a D_S je difúzní koeficient daný vztahem:

$$D_S = D_{SO} \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

kde D_{SO} je teplotně nezávislý difúzní koeficient a E_S je aktivační energie difúze. Proces povrchové difúze je ovlivněn více faktory jako jsou vzájemné interakce mezi adsorbáty, forma fáze povrchu, rovinatost povrchu a přítomnost defektů [17].

Při dostatečně dlouhé době pobytu adsorbátu na povrchu substrátu a dostatečně dlouhé difúzní délce dochází k vytváření shluků, tzv. klastrů. Jde o proces zvaný *nukleace*, při kterém dochází k vytváření zárodků rostoucí vrstvy. Nukleace nastává při převažující adsorpci částic nad jejich desorpcí. Během nukleace dochází ke zvětšování koncentrace deponovaných částic. Koncentrace N jde zapsat vztahem:

$$N = Rt, \quad (2.5)$$

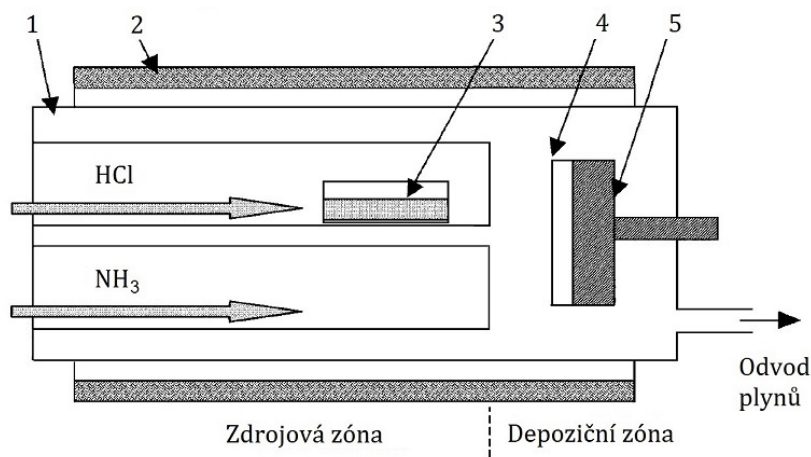
kde R ($\text{atom cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) je depoziční rychlost a t je doba depozice. Při překročení hraniční koncentrace dochází k tvorbě ostrůvků, které se dělí na dva typy, spojování ostrůvků tzv. *koalescence* a *Ostwaldovo zrání* (z angl. Ostwald Ripening). Při koalescenci dochází ke srůstání ostrůvků. Malé ostrůvky se pohybují po povrchu substrátu a při jejich kontaktu dojde k vytvoření většího ostrůvku, jehož pohyb je menší než v případě menších ostrůvků. Při Ostwaldově zrání difundují atomy z menších ostrůvků do větších.

Při růstu tenkých vrstev je na základě zmíněných procesů možné rozlišit tři základní růstové módy. Prvním je *ostrůvkový růst* (Volmerův – Weberův mód), při kterém jsou atomy deponovaného materiálu navzájem přitahovány silněji, než jsou přitahovány k atomům náležejícím substrátu. Nejprve dochází k růstu ostrůvků a postupně dochází k jejich zvětšování. Druhým způsobem je růst *vrstva po vrstvě* (Frankův – Van der Merweův mód), kdy jsou deponované atomy vázány silněji k substrátu. Dochází tak k postupnému vytváření monovrstev, které rostou vrstva za vrstvou. V případě, že jsou vzájemné vazby mezi deponovanými atomy srovnatelné s vazbami atomy substrátu, nastává *smíšený růst* (Stranského – Krastanovův mód), který je kombinací obou předchozích.

2.2. Metody přípravy GaN vrstev

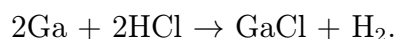
Metoda HVPE

Chemická depozice s využitím hydridů (HVPE, z angl. Hydride Vapor Phase Epitaxy) je jednou z metod chemické depozice z plynů (CVD, z angl. Chemical Vapor Deposition). Právě tato metoda byla jako první úspěšně použita při vytvoření monokrystalického GaN v roce 1969 [36]. Podstatou HVPE je reakce plynů, tzv. prekurzorů, která probíhá za atmosférického tlaku ve vyhřívané peci, jejíž schéma je na obrázku 2.2. Substrát je umístěn v depoziční zóně, ve které dochází k formování krystalů. Výhodou této metody je rychlost depozice, která dosahuje jednotek mikrometrů za minutu. Nevýhodou je nutnost velmi vysokých teplot.



Obrázek 2.2: Schéma HVPE aparatury pro přípravu GaN: 1) reaktor, 2) vyhřívání, 3) zdroj tekutého gallia, 4) substrát, 5) držák substrátu. Převzato a upraveno z [41].

Při depozici gallia se do pece přivádí reakční plyny. Zdrojem atomů gallia je zásobník tekutého gallia, umístěný ve zdrojové zóně a zahřátý na teplotu 800 – 900 °C. S galliem reaguje plynný chlorovodík (HCl), který je jedním z prekurzorů. Proces lze popsat chemickou reakcí:



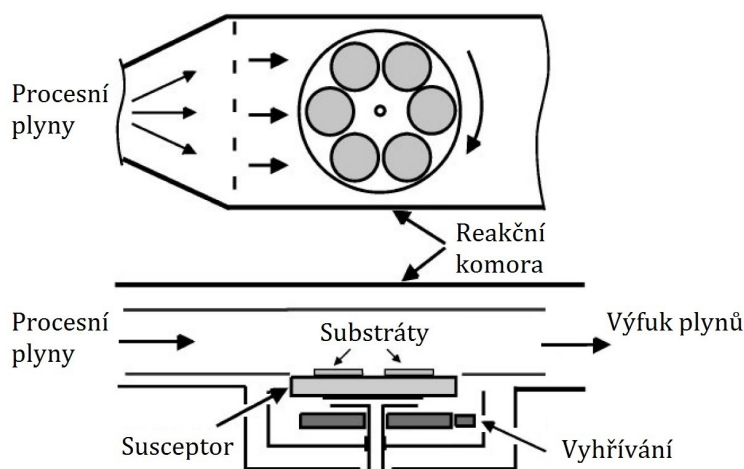
Tím dojde ke vzniku chloridu gallia (GaCl), který je transportován do depoziční zóny. Tam reaguje s amoniakem (NH₃), který je za teplot 900 až 1100 °C rozložen a je zdrojem dusíkových atomů. Následně dojde ke zformování GaN na substrátu dle rovnice:



Metodou HVPE je možné vytvořit GaN vrstvy s *p* i *n* vodivostí. Změnou hustoty toku prekurzorů lze korigovat rychlost růstu vrstev. Výsledná tloušťka může být od několika nanometrů až po milimetry. Proto je HVPE nejčastější komerční metodou používanou při výrobě GaN waferů [38], [39].

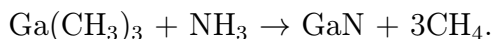
Metoda MOVPE

Metoda chemické depozice s využitím organkovových plynů (MOVPE, z angl. Metal-organic Vapor Phase Epitaxy, někdy značená MOCVD či OMVPE) je technologie přípravy tenkých vrstev. Pro přípravu GaN je tato metoda vyžívaná od 90. let minulého století kdy S. Nakamura a I. Akasaki poprvé demonstrovali LED diody vyrobené na bázi GaN. V současnosti je to nejčastější metoda pro výrobu GaN díky možnosti vysokého výrobního výkonu, vhodného pro průmyslové využití. Schéma aparatury MOVPE je zobrazeno na obr. 2.3. Do nerezové reakční komory jsou vpouštěny procesní plyny, s jejichž pomocí dojde k depozici vrstev na substráty umístěné na rotujícím susceptoru.



Obrázek 2.3: Schéma MOVPE aparatury pro přípravu GaN. Převzato a upraveno z [40].

Reakčními plyny pro růst GaN vrstev jsou organkovová sloučenina trimethylgallium (TMG)¹ s chemickým vzorcem $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ a plynný amoniak NH_3 stejně jako u HVPE metody. Tyto prekurzory jsou do reakční komory přiváděny nosnými plyny, zpravidla vodíkem H_2 nebo dusíkem N_2 , které navíc udržují potřebný tlak. Ten se pohybuje mezi $10^3 - 10^5$ Pa, teplota je nejčastěji $1000 - 1200^\circ\text{C}$. Prekurzory jsou následně adsorbovány na povrch substrátu a za přítomného tlaku a hlavně za relativně vysokých teplot dojde k chemické reakci:

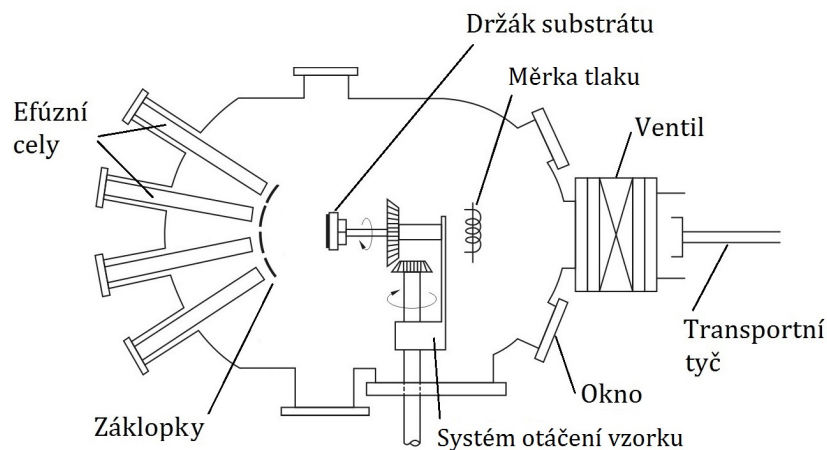


MOVPE metodou lze dosáhnout poměrně kvalitní monokrystalické vrstvy. Výhodou této metody je dobrá kontrola depozičních parametrů a rychlost růstu vrstev, která bývá v rozmezí $10^0 - 10^1 \mu\text{m}/\text{hod}$. GaN je možno snadno dotovat vpouštěním příslušného prekurzoru. MOVPE také umožňuje růst multivrstev [17], [41].

¹Podobně je využíváno trimethylaluminia (TMA) a trimethylindia (TMI) při růstu AlN resp. InN.

Metoda MBE

Další skupinou metod depozice tenkých vrstev je molekulární svazková epitaxe (MBE, z angl. Molecular Beam Epitaxy), která spadá mezi fyzikální metody (PVD, z angl. Physical Vapor Deposition). Jde o metody vyvíjené po mnoho dekad a aplikovatelné pro nanášení různých typů materiálů s výhodou přesné kontroly procesu depozice a ovládání depozičních parametrů. MBE byla vyvinuta v 60. letech pro depozice krystalů a krystalických vrstev. Atomární či molekulové svazky jsou vytvářeny efúzními celami, které jsou namířeny na substrát. Schéma vakuové komory vybavené metodou MBE je na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma MBE vakuové aparatury pro přípravu tenkých vrstev. Převzato a upraveno z [42].

V efúzní cele je umístěn kalich vyrobený z nereaktivního materiálu, ve kterém se nachází deponovaný materiál o vysoké čistotě. Při depozici GaN vrstev je to gallium, lze ale napařovat řadu dalších prvků např. Al, In, Ti, Au, Ag, Mg a jiné. Materiál v kalichu je ohříván odporovým vláknem nebo na něj přímo dopadají elektrony s vysokou energií (elektronový ohřev). Tím dochází k odpařování gallia a jednotlivé atomy a ionty dopadají po průchodu kolimátorem na substrát. Svazek může být v případě potřeby přerušen otočením stínící záklopkou (angl. shutter), kterou je cela obvykle vybavená.

Metoda MBE vyžaduje velmi vysoké vakuum (UHV, z angl. Ultra High Vacuum) v depoziční komoře. Aby dopadly deponované částice na substrát, musí být jejich střední volná dráha ℓ mnohem delší, než jsou typické rozměry komory. Vysoký tlak má nepříznivý vliv na kvalitu a čistotu výsledné vrstvy. Vztah pro střední volnou dráhu [43]:

$$\ell = \frac{k_B T}{\pi \sqrt{2} p d^2}, \quad (2.6)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota, p je tlak v komoře a d je průměr částic. Tlak v komoře je obvykle 10^{-6} Pa a lepší.

Pro zformování GaN struktur je nutné deponovat ionizované nebo neutrální atomy (příp. molekuly) dusíku. Molekula N_2 obsahuje velmi silnou trojnou vazbu, je dusík dodáván na povrch vzorku v atomární formě (pomocí asistovaného iontového svazku), čímž dojde ke tvorbě vazeb Ga–N. Jednou z možných variant je např. asistence nízko-energiovým iontovým svazkem (IBAD, z angl. Ion Beam Assisted Deposition). Součástí zařízení této metody je zdroj, ve kterém dochází k ionizaci dusíkového plynu pomocí žhaveného vlákna a takto vytvořené ionty jsou poté transportovány optickou soustavou na vzorek. Dopadová energie se pohybuje mezi 10–100 eV. Při vyšších energiích dochází k nežádoucímu odprašování materiálu substrátu. Více o přípravě GaN metodou MBE s asistovaným iontovým svazkem je pro účely této práce uvedeno v kapitole 5.2 na straně 39.

Dalším způsobem depozice dusíkových iontů je použitím vysokofrekvenčního plazmatického zdroje v rámci metody PA-MBE (z angl. Plasma Assisted MBE), někdy též zvané RF-MBE (z angl. Radio Frequency MBE). Dusík se přivádí do blízkosti substrátu, kde vzniká plazma pomocí elektrod se střídavým napětím. Typická frekvence RF zdrojů je 13,56 MHz, při které dochází k efektivní tvorbě dusíkových radikálů. Substrát je zahříván na teploty od 500 °C do 800 °C. Tok dusíkového plynu do komory je v řádu jednotek cm^3/min , s jeho velikostí roste depoziční rychlost a hustota rostlých struktur. Jmenovitý výkon plazmatického zdroje se pohybuje v řádu 10^2 W. Projevem vyššího výkonu je zvětšení velikosti GaN struktur [44]. V současné době bývá zdroj volných radikálů oddělen od depoziční komory a svazek dusíkových částic dopadá na substrát v UHV podmínkách.

Jednou z MBE metod růstu GaN struktur (např. krystalů) je depozice pomocí hypertermálního svazku dusíkových iontů. Tím dojde k nahrazení nutnosti vysokých teplot substrátu pro iniciaci reakce mezi atomy gallia a ionty dopadajícího energiového svazku. Energie iontů v oblasti 25–50 eV je dostatečně nízká pro zamezení odprašování povrchu a přitom dostatečně vysoká pro disociaci dopadajícího molekulárního dusíkového iontu. Touto metodikou růstu vrstev se zabývalo pouze několik studií, přičemž autoři používali odlišné experimentální vybavení a metodiku pokusů [45], [46], [47].

Při vystavení povrchu vzorku hypertermálnímu svazku dusíkových iontů s cílem nitridovat nanesenou vrstvu gallia dochází také k ostřelování povrchu substrátu. V případě použití křemíkového substrátu tak vznikají mezi Ga strukturami oblasti nitridu křemíku. Tento jev byl v minulosti zkoumán v závislosti na teplotě, dávce a energii iontů a následném žíhání. Ve studiích byla pozorována řada jevů od vzniku amorfních vrstev až po ostře ohraničenou krystalickou formu SiN [48], [49], [50].

Jevy odehrávající se při interakci obvykle molekulárních dusíkových iontů s povrchem křemíku nejsou jednoduché a nejsou zatím dostatečně prozkoumány. Při dopadu iontu dochází v blízkosti povrchu nejdříve k jeho neutralizaci a poté obvykle k disociaci. Pokud mají dusíkové atomy dostatečnou energii, mohou iniciovat reakci s atomy gallia nebo křemíku za vzniku vazby Ga–N, resp Si–N. Při energii iontů od 25 eV a výš je pravděpodobnost vzniku molekuly SiN přibližně 25 % [51].

Výhodou metody MBE je možnost nanášet tenké vrstvy GaN o vysoké čistotě a ty následně *in situ* analyzovat v UHV podmínkách krátce po depozici. Další výhodou je relativně nízká teplota substrátu při depozici, která je znatelně nižší než u dříve zmíněných chemických metod. Tím se omezí problémy s pnutím ve vrstvách po ochlazení vzorku. Dotování GaN je obvykle prováděno depozicí prvků z jiných efúzních cel dostupných v aparatuře. Charakteristikou MBE je nízká rychlost depozice, která je řádově pod $1 \mu\text{m}/\text{hod}$ a obvykle se udává v jednotkách ML/min^2 [17].

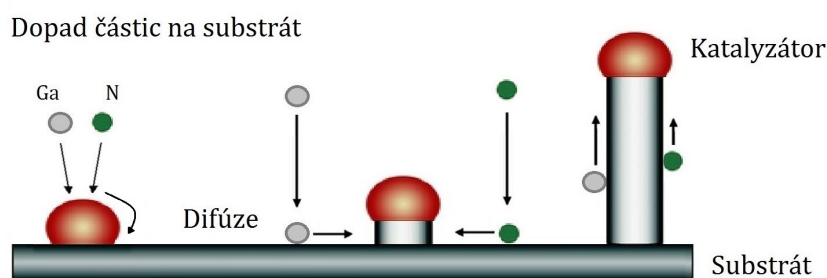
2.3. Samouspořádaný růst GaN struktur

Samouspořádaný růst struktur (z angl. self-organized), někdy také zvaný náhodný růst probíhá na vhodných substrátech, které nejsou nějakým způsobem strukturovány. Místa růstu struktur jsou dána nehomogenitami povrchu, přítomností nečistot a jiných vlivů, které mohou být pro nukleaci zárodků vrstev energiově výhodné. Nejčastěji zkoumaným typem GaN struktur v posledních letech jsou nanodráty, jejichž růst může být podpořen pomocí vhodného katalyzátoru, nebo bez použití katalyzátoru (catalyst-free).

Nanodráty rostou nejčastěji ve tvaru podobnému válci a při velkém poměru výšky vůči průměru mají nízkou hustotu dislokací zejména ve své vrchní části. Zároveň díky relativně malé podstavě mají nižší vnitřní pnutí způsobené rozdílem mřížkových parametrů a rozdílem koeficientů teplotní roztažnosti [28].

Růst GaN nanodrátů s využitím katalyzátoru

Nejčastější metodou přípravy nanodrátů s použitím katalyzátoru je koncept pára-kapalina-pevná látka (VLS, z angl. vapor-liquid-solid), jehož schéma je na obrázku 2.5.



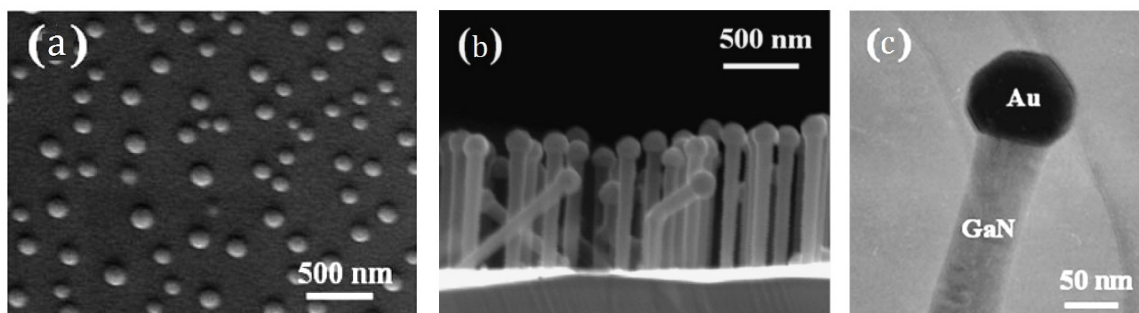
Obrázek 2.5: Schéma růstu GaN nanodrátů metodou VLS s využitím katalyzátoru. Převzato a upraveno z [28].

Na povrch substrátu jsou nanoseny nanočástice kovů, nejčastěji Au, Ni, Ti, Ta nebo jejich směs v podobě kuliček nebo ostrůvků, viz obr 2.6 a. Na rozhraní katalyzátoru a povrchu dochází k segregaci GaN, které je deponováno nejčastěji pomocí CVD metod. Tím

²Monovrstva za minutu, ML z angl. Monolayer.

dochází k růstu GaN nanodrátků, které jsou pokryty původními kovovými katalyzátory. Na obrázku 2.6 b je zobrazeno pole GaN nanodrátků, detail typického nanodrátku je pak na obrázku 2.6 c, kde je na jeho vrcholu vidět pokrývka původní Au nanočásticí.

Nanodrátky rostou zpravidla kolmo na použitý substrát, výjimečně pod úhlem. Jejich vzájemná krystalická orientace se liší, dochází také k jejich kroucení, rozdvajování a může také dojít i ke vzájemnému střetnutí při růstu. Jejich průměr bývá menší než průměr kovových nanočástic. Použitý katalyzátor může vést ke kontaminaci nanodrátku, což má vliv na výsledné optické vlastnosti, což spolu s rozdílem jejich orientace a výšky ztěžuje následné využití v oblasti LED zařízení a jiných aplikací [28].

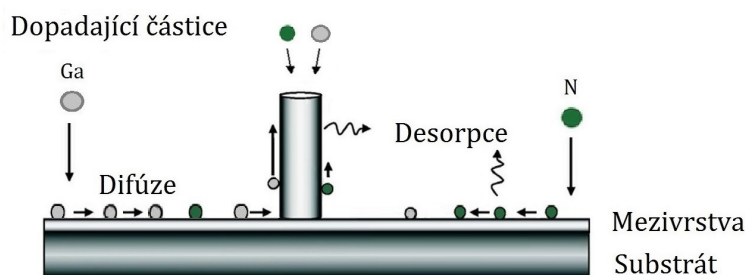


Obrázek 2.6: GaN nanodrátky rostlé na Si(1 1 1) metodou VLS: a) kovové nanočástice jako katalyzátory, b) pole GaN nanodrátků, c) detail GaN nanodrátku s Au katalyzátorem na vrcholu. Převzato z [52].

Růst GaN nanodrátků bez použití katalyzátoru

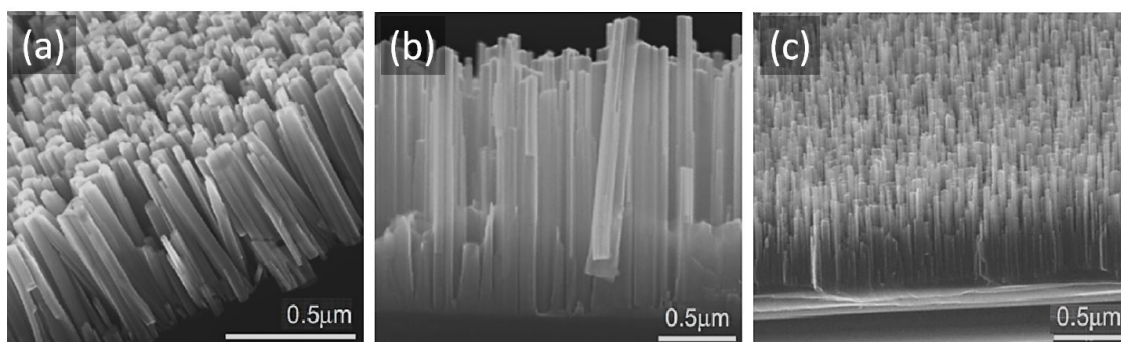
GaN nanodrátky mohou také růst bez použití katalyzátoru jak metodou MBE, tak i chemickou metodou MOCVD. Schéma takového růstu je znázorněno na obrázku 2.7. Je možné použít samotný substrát, lepších výsledků se však dosáhne použitím mezivrstvy. Při použití různých substrátů se používají různé mezivrstvy, nejčastější mezivrstvou pro růst GaN nanodrátků je AlN. Její použití je také stěžejní pro pravidelný růst nanodrátků při daných depozičních podmínkách. Tloušťka mezivrstvy má vliv na výslednou hustotu nanodrátků. Pro tloušťku mezivrstvy od 60 nm do 100 nm výrazně vzroste hustota nanodrátků z hodnoty $5 \mu\text{m}^{-2}$ na $160 \mu\text{m}^{-2}$. Klíčovým parametrem je také morfologie a velikost zrn použité mezivrstvy [53]. Charakter mezivrstvy ovlivní výsledný tvar, velikost, hustotu a také optické vlastnosti vyrostlých GaN nanodrátků [28].

Důležitým faktorem při růstu GaN nanodrátků byl také shledán poměr dusíku a gallia, obvykle značený jako V/III poměr. Při vysokém poměru V/III dochází k utváření GaN bohatého na dusík, což se projevuje v hustém růstu tenkých a rozlišitelných nanodrátků s vyšším poměrem výšky vůči průměru. To je důsledek velkého množství dusíku na povrchu substrátu, který snižuje difúzní délku galliových atomů. Naopak nízký poměr V/III vede k vytvoření vrstvy bohaté na gallium, kdy dochází ke koalescenci Ga ostrůvků



Obrázek 2.7: Proces růstu nanodrátů na substrátu s mezivrstvou bez použití katalyzátoru. Převzato a upraveno z [28].

během růstu. Výsledkem jsou větší průměry rostoucích nanodrátů, což v krajním případě vede k růstu jednolité vrstvy bez rozlišitelnosti jednotlivých nanodrátů. Na obrázku 2.8 jsou zobrazeny GaN nanodráty rostlé pomocí metody PA-MBE. Obrázek 2.8 a zobrazuje nanodráty vyrostlé na holém substrátu Si(1 1 1). Obrázky 2.8 b,c zachycují rozdíl mezi nanodráty vyrostlých na substrátech s AlN mezivrstvou při nižším a vyšším poměru V/III.

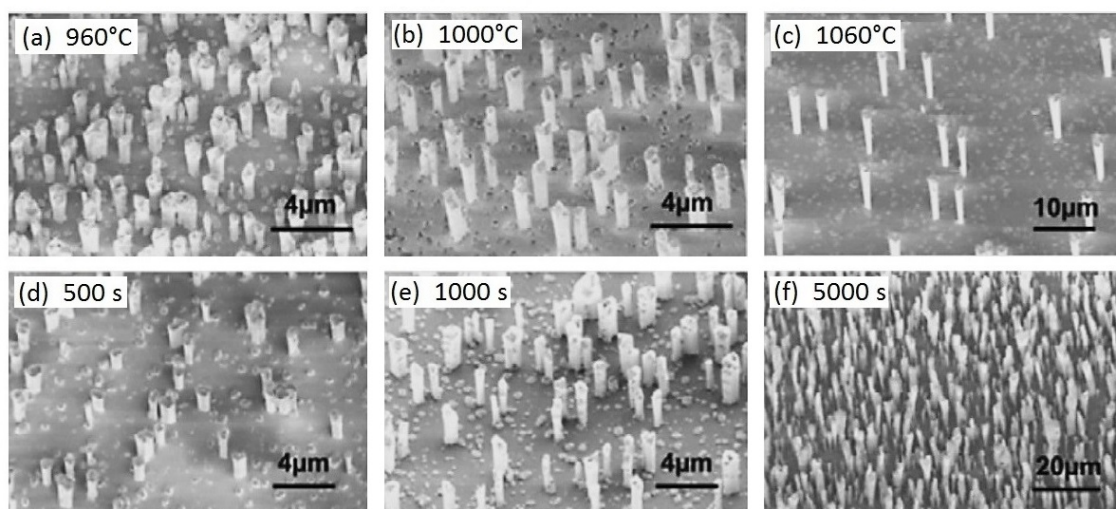


Obrázek 2.8: Boční pohledy na GaN nanodráty rostlé při stejné teplotě: a) nanodráty rostlé na čistém Si(1 1 1), b) nanodráty rostlé na Si(1 1 1) opatřeném mezivrstvou AlN, c) stejně rostlé nanodráty jako v (b) s větším poměrem V/III. Převzato z [54].

Charakter rostoucích nanodrátů silně závisí také na nastavení jednotlivých depozičních podmínek jako jsou teplota, doba samotné depozice a dalších. Při vyšších teplotách dochází k formování GaN struktur ve větších rozestupech, což je dáno větší difúzní délkou deponovaných částic na povrchu substrátu, viz obrázky 2.9 a-c. Delší doba depozice obvykle znamená zvětšení objemu či výšky rostoucích GaN struktur za daných podmínek, jak je vidět na obrázku 2.9 d-e.

2.4. Metody selektivního růstu GaN

Pro potenciální využití GaN a jeho aplikacím je vhodné dosažení tzv. selektivního růstu (SAG, z angl. Selective Area Growth). K takovému růstu dochází na místech substrátu, které jsou chemicky nebo fyzikálně modifikovány, případně ohraničeny přítomnou maticí.

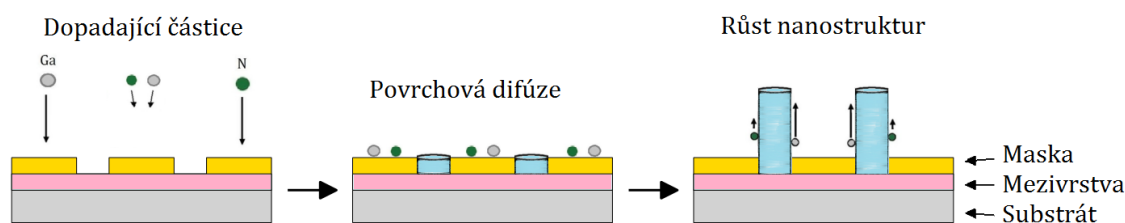


Obrázek 2.9: Na obrázcích a) až c) je vidět vliv teploty na růst GaN nanodrátků. Na obrázcích d) až e) je pozorovatelný vliv doby depozice GaN při teplotě 1000 °C. Experiment byl proveden metodou MOVPE na safírovém substrátu [55].

Projevem selektivního růstu je určitá pravidelnost rostoucích GaN nanostruktur, jejich ulpívání u hran či v rozích přítomné matrice. K ulpívání tak dochází zejména v energeticky výhodných místech dané vytvořenou maticí či modifikovaným povrchem substrátu. Existuje více způsobů, jak dosáhnout vhodných podmínek pro selektivní růst.

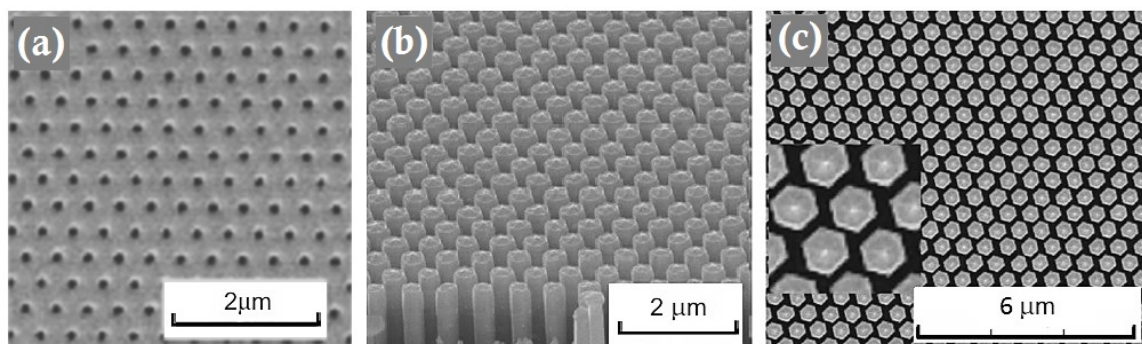
Selektivní růst GaN s použitím masky

Jedním z možných postupů při selektivním růstu nanodrátků je použití vhodné masky, obvykle Ti, Mo, Si_xN_y , SiO_2 , C a jiné. Na těchto materiálech mají deponované částice velkou difúzní délku a tak dochází k jejich migraci po povrchu masky. Nanesené masky jsou strukturovány různými litografickými metodami a jsou tak opatřeny otvory požadovaných tvarů, kde dochází ke hromadění nadeponovaných částic. Schéma růstu nanodrátků s využitím masky je zobrazeno na obrázku 2.10. Tento postup selektivního růstu může být aplikován na libovolných substrátech, které jsou často opatřeny vhodnou mezivrstvou. Použité metody depozice GaN struktur mohou být jak chemické, tak fyzikální [28].



Obrázek 2.10: Schéma růstu nanodrátků s využitím masky. Na strukturované masce difundují deponované částice, v otvorech pak dochází k růstu nanodrátků.

Tento postup byl použit např. v článku [56] a je zobrazen na obrázku 2.11. V tomto případě byl jako substrát použit safír, na kterém byla $3,5\ \mu\text{m}$ tlustá GaN mezivrstva. Následně byla napařena maska z titanu o tloušťce 5 nm. Ta byla strukturována metodou FIB, čímž vznikly díry o průměru zhruba 167 nm s rozestupem 400 až 600 nm, viz obr. 2.11 a. Hloubka děr byla přibližně 100 nm. Takto připravený vzorek byl poté nitridován za teploty 400°C a poté byl pomocí metody RF-MBE deponován GaN při depoziční teplotě 900°C po dobu 3 hodin. Za těchto podmínek vyrostly pravidelné GaN nanodráty o výšce $1,5\ \mu\text{m}$ pouze na místech vytvořených děr v Ti masce.



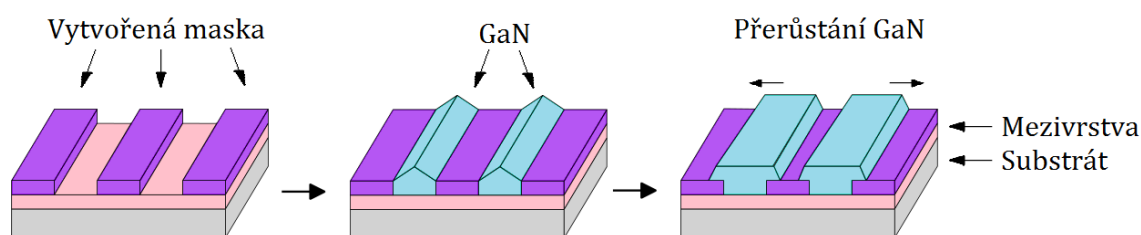
Obrázek 2.11: Růst GaN nanokrystalů s využitím Ti masky: (a) Ti maska s pravidelnými otvory, (b) pohled z boku na vyrostlé GaN nanodráty, (c) pohled na nanodráty shora včetně detailu. Převzato a upraveno z [56].

Epitaxní laterální přerůstání GaN struktur

Další možností je epitaxní laterální přerůstání (ELO popř. ELOG, z angl. Epitaxial Layer Overgrowth), jehož schéma je na obrázku 2.12. Tento postup neslouží k růstu GaN nanodráťů, ale k selektivnímu růstu GaN vrstev na místech ohraničených strukturou. Ty jsou vytvořeny přímo na substrátu nebo na mezivrstvě. Nejčastěji jde o proužky, které jsou krystalograficky vhodně orientované vzhledem k substrátu. Proužky jsou vytvořeny ze vhodného dielektrika, nejčastěji SiO_2 nebo Si_xN_y [20]. Jednou z metod přípravy těchto proužků může být např. lokální anodická oxidace (LAO, z angl. Local Anodic Oxidation), nebo pomocí světelné litografie.

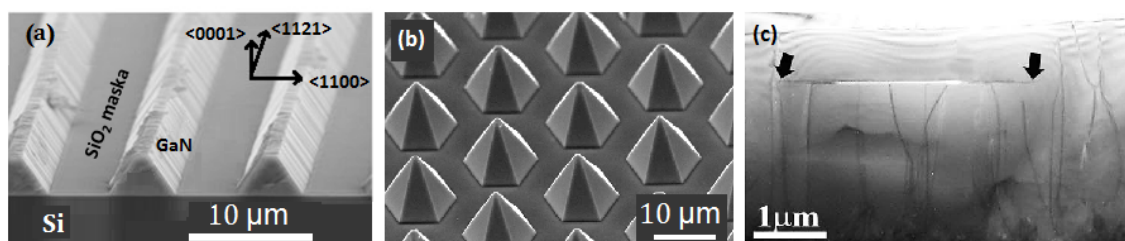
Během depozice na takto upraveném substrátu dochází k růstu vrstvy GaN pouze na místech mezi vytvořenými proužky. Po dosažení vrcholu masky začne při vhodných depozičních parametrech rostoucí vrstva laterálně přerůstat i do oblastí nad maskou. Tím dochází ke tvorbě ostrůvků, což může vyústit až ve vytvoření souvislé GaN vrstvy.

Postup nanesení masky může být opakován vícekrát, tj. po vytvoření souvislé vrstvy GaN se určitá oblast znovu opatří dielektrickou strukturou. To je vidět na obrázku 2.13 c, kdy byla vrstva GaN v průběhu procesu depozice opatřena další maskou (konce masky jsou ohraničené šipkami), svislé čáry představují šířené dislokace ve vrstvě. Výhodou takto



Obrázek 2.12: Schéma epitaxního laterálního přerůstání vrstev GaN na substrátu opatřeném dielektrickou maskou. GaN tak roste v oblastech mimo masku, po dosažení vrcholu masky začne přerůstat do okolí.

vytvořených vrstev je relativně nízká hustota dislokací přítomných ve vrstvě. To je dáno samotným principem růstu, kdy GaN vrstva roste laterálně, kdežto dislokace se šíří především ve směru kolmém na substrát [57].

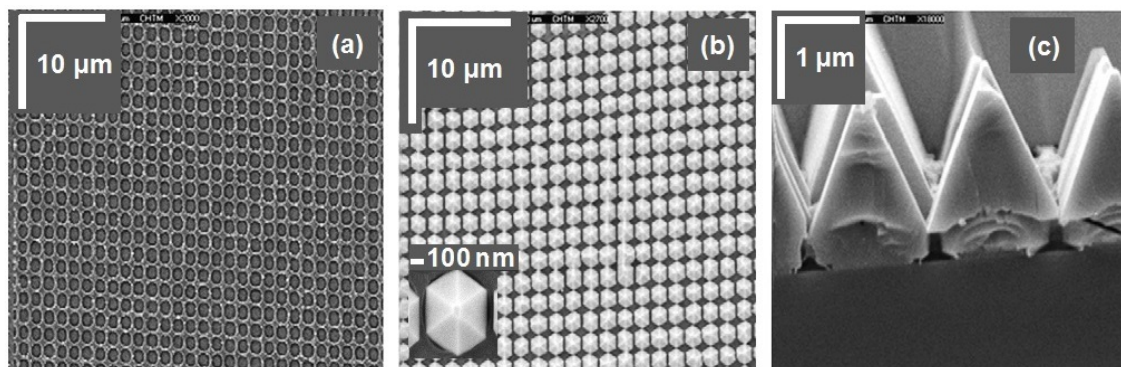


Obrázek 2.13: GaN struktury vytvořené dle ELO: (a) GaN podlouhlé struktury na substrátu s mezivrstvou AlN strukturovanou maskou SiO_2 [58], (b) GaN pyramidové struktury v případě bodových prohlubních v masce, (c) maska v GaN vrstvě [57].

Selektivní růst GaN s využitím rezistů

K selektivnímu růstu může také dojít na substrátech opatřených maticí vytvořenou z rezistů. O této problematice je více psáno v kapitole 2.2. Jedno z možných využití rezistu při selektivním růstu GaN je studováno v experimentální části této práce (kapitola 5).

Další možností je použití pyrolyzovaného rezistu jak bylo publikováno v [59]. V této práci byl použit fotorezist SU-8 na bázi uhlíku, který byl strukturován interferometrickou litografií (viz obr. 2.14 a). Poté byl vzorek žhaven při teplotách až 1200°C , což vedlo k zuhelnatění rezistu a vytvoření tenké uhlíkové masky s velmi hladkým povrchem. Tento proces je nazýván *pyrolýza*. Na takto strukturovaný substrát byla nanášena 100 nm nukleární vrstva GaN za teploty 530°C a na ni byla následně provedena depozice GaN metodou MOCVD. Výsledkem byly šestiúhelníkové GaN krystaly vyrostlé pouze v oknech masky.



Obrázek 2.14: Růst s využitím rezistu SU-8: (a) pyrolizovaná maska, (b) pole vyrostlých GaN krystalů, (c) detail krystalu rostoucí na nukleační vrstvě [59].

2.5. Selektivní růst GaN na ÚFI

Zkušenosti se selektivním růstem GaN pomocí různých metod byly získány i na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Selektivního růstu bylo dosaženo depozicí metodou MBE a s různou metodikou přípravy masek v rámci jednotlivých prací.

Jedním z postupů byla depozice GaN na substráty pokryté nativní vrstvou SiO_2 , kterou se zabývaly práce [60], [61]. Substráty byly opatřeny maticovými vzory různých hloubek, velikostí a roztečí vytvořené pomocí metody FIB. Při vhodných depozičních podmínkách docházelo v modifikovaných místech k ulpívání deponovaných částic.

Další práce se zabývala studiem růstu GaN vrstev na substrátech s vrstvou nitridu křemíku (SiN) [62]. Vrstva SiN byla vytvořena depozicí nízkoenergieových dusíkových iontů na křemíkový substrát. Následně byly na této vrstvě vytvořeny oxidové struktury pomocí lokální anodické oxidace (LAO). Provedené experimenty byly úspěšné pouze v případě selektivního růstu samotného Ga, kdy byly vytvořeny Ga ostrůvky pouze uvnitř vytvořených struktur. Následnou nitridací byly tyto Ga ostrůvky přeměněny v GaN.

Selektivního růstu bylo také dosaženo při depozici GaN na křemíkové substráty s využitím uhlíkové masky vytvořené pomocí pyrolýzy rezistu SU-8 [20]. V rámci této práce byl optimalizován postup přípravy uhlíkových masek, na které byla provedena série depozic Ga/GaN. Vytvořené krystalky GaN pak ulpívaly především na okrajích vytvořených uhlíkových struktur, vzácně pak GaN krystalky rostly i na uhlíkové masce.

Poslední metodikou selektivního růstu se v rámci bakalářské práce zabýval i autor tohoto textu [63]. Křemíkové substráty byly strukturovány pomocí masky z anorganického rezistu HSQ, který je vhodný pro podmínky depozice v UHV probíhající za zvýšených teplot. Získané zkušenosti byly využity pro podrobnější studii selektivního růstu GaN na takto strukturovaných substrátech, která je dále rozvíjena v této diplomové práci.

3. Příprava vzorku a litografických struktur

Depozice tenkých GaN vrstev je komplexní soubor dílčích úkonů, které jsou nezbytné pro dosažení vysoké kvality rostlých vrstev. Nejprve je potřeba povrch křemíkového substrátu patřičně připravit a maximalizovat jeho čistotu. Poté jsou na upravený substrát nanесeny tenké vrstvy. V případě výroby litografických struktur je na povrch nanесena tenká vrstva rezistu, který je modifikován optickou či elektronovou litografií¹. Tím dojde k vytvoření struktur na povrchu vzorku, na který je následně provedena série depozic Ga/GaN vrstev. Důležitým parametrem je také teplota vzorku při depozici, která je nezbytná pro shlukování Ga kuliček respektive GaN krystalků.

3.1. Příprava substrátu

Pro nanесení rezistu, následně aplikovanou elektronovou litografií a konečnou depozici vrstev v UHV aparatuře je třeba použít dostatečně čistý a hladký substrát. Je možné použít více druhů substrátů, některé jsou uvedeny v kapitole 1.3 na straně 10. Snahou je použití nejdostupnějších křemíkových substrátů, které jsou vhodné pro všechny kroky v rámci přípravy vzorku pro depozici. Ohřev těchto vzorků je proveden snadno pomocí průchodu elektrického proudu. Poměrně snadná je také úprava jejich tvaru a velikosti. Křemíkové substráty mají také dobrou vodivost, díky které je také bezproblémové pozorování v elektronovém mikroskopu, při které nedochází k nabíjení vzorku elektrony.

Křemíkové substráty jsou před následnými aplikacemi čištěny. Je možné použít aceton, který vzorek zbaví především mastnoty a jiných nečistot. Pro odstranění organického znečištění se používá roztok v literatuře zvaný *piranha*, což je směs kyseliny sírové (H_2SO_4) a peroxidu vodíku (H_2O_2). Následně je vzorek ponořen na několik minut do isopropyl alkoholu (IPA), zpravidla v kombinaci s ultrazvukem. Před další aplikací je vzorek vždy opláchnut v deionizované vodě (DI, z angl. Deionized), která má velmi vysokou čistotu spolu s velmi nízkou vodivostí.

Křemíkové vzorky jsou pokryty nativní vrstvou SiO_2 o přibližné tloušťce 2 nm. Tuto vrstvu je možné v rámci přípravy vzorku před následnými kroky ponechat přítomnou na vzorku, nebo ji lze vícero způsoby odstranit. Lze ji odleptat pomocí 2 % roztoku kyseliny fluorovodíkové (HF) po dobu 2 minut. Případně lze použít tzv. pufované kyseliny HF (BHF, z angl. Buffered Hydrofluoric Acid), což je roztok HF s fluoridem amonným (NH_4F) v určitém poměru. Tento roztok bývá v literatuře značen také jako BOE (Buffered Oxide Etch). Dalším způsobem je tzv. *flashování*, což je žíhání vzorku průchodem

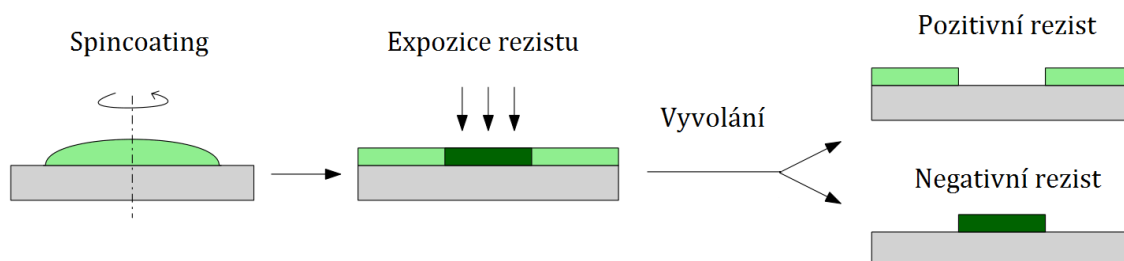
¹Pro elektronovou litografii se používají elektronové rezisty, pro fotolitografii pak fotorezisty.

elektrického proudu v UHV systému. Jde o žhání, při kterém se postupně dosáhne teploty kolem $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, za které dojde k odstranění adsorbovaných nečistot a při řízeném snižování teploty ke stabilní povrchové rekonstrukci křemíku $\text{Si}(1\ 1\ 1) - 7\times 7$ [35].

3.2. Použití rezistu pro elektronovou litografii

Rezist je kapalina, která je pipetou nanесena na substrát či wafer, který je poté na spincoateru roztočen na vysoké otáčky. Tím dojde k jeho ztenčení vlivem odstředivé síly, odpaření a vytvoření rovnoměrné tenké vrstvy, tento proces se nazývá *spincoating*. Následně jsou vybrané oblasti exponovány elektronovým svazkem, nebo přes masku fotonovým svazkem. V ozářených oblastech dojde k jeho modifikaci s možností vytvoření vzoru, či matrice s požadovanými rozměry. Více o metodě vytváření těchto vzorů je v podkapitole 3.3.

Rezisty používané pro elektronovou litografii jsou rozděleny na dvě základní skupiny podle jejich reakce na dopadající elektronový svazek viz obrázek 3.1. První skupinou jsou *pozitivní* rezisty, u kterých dojde k narušení, či ke štěpení polymerů, což má za následek snadnější rozpustnost ve vývojce. Naopak u *negativních* rezistů dojde po expozici k zesíťování jednotlivých molekul, po kterém je exponované místo mnohem odolnější na vyvolávací látku, tzv. vývojku.



Obrázek 3.1: Definice pozitivních a negativních rezistů.

Jedním z nejpoužívanějších rezistů je pozitivní elektronový rezist polymethylmethakrylát (PMMA), který má velmi dobré rozlišení, není však dostatečně teplotně odolný. Rozšířené jsou i negativní fotorezisty SU-8, EBR a jiné, které jsou za určitých pracovních podmínek použitelné i v elektronové litografii. Velmi často používaným elektronovým rezistem je na základě vlastností, složení a teplotní odolnosti rezist typu HSQ (Hydrogen Silsesquioxane).

HSQ rezist

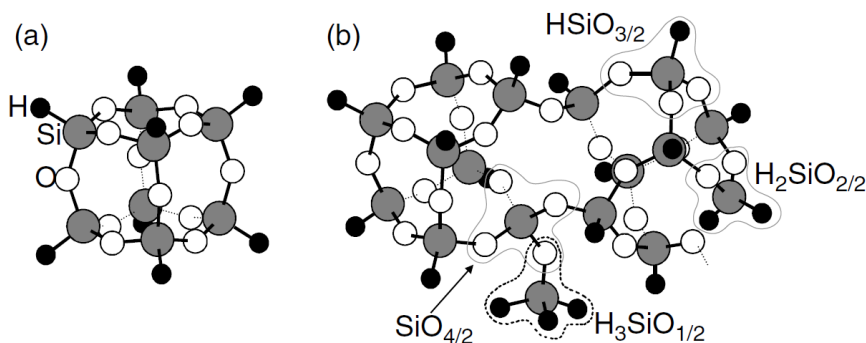
Rezist HSQ je anorganický polymer se sumárním vzorcem $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Jedná se o negativní rezist umožňující modifikaci elektronovou litografií. Zkoumána byla i jeho aplikovatelnost na fotonový svazek, kdy byla pozorována jeho citlivost pro světlo o vlnových délkách 157 nm a nižších [64].

Zajímavý je zejména pro možnost dosažení vysokého rozlišení, vysoké citlivosti a hlavně nízké povrchové drsnosti a přesnosti vytvořených struktur [65]. Je použitelný pro vytváření struktur o šířce kolem 10 nm. Použitím 100 keV elektronového svazku bylo dosaženo tloušťky čar 6 nm [66], [67]. Za pomoci interferometrického stolku a speciální úpravou vývojky, například přidáním roztoku soli (NaCl), byla dokonce prezentována struktura o šířce 4,5 nm [68].

HSQ rezist je odolný teplotám až 900 °C a má velkou odolnost vůči leptání. Před nanesením na substrát je vzorek obvykle ohříván na teplotu kolem 180 °C, kdy je ze vzorku odstraněna vlhkost a jiné nečistoty. Po spincoatingu je možno vzorek opět vypéct na teplotu T_B (baking temperature), zpravidla 80 až 220 °C, po dobu jednotek minut pro vytvrzení a zvýšení odolnosti rezistu na substrátu ovšem za cenu zhoršení citlivosti a dosažitelného kontrastu [65].

HSQ je dodáváno v různých koncentracích a je ho možno ředit roztokem MIBK (Metyl Isobutyl Keton). Před nanesením rezistu je vhodné nechat jeho teplotu vyrovnat s teplotou pokojovou. Pokud HSQ přijde do kontaktu s vlhkostí nebo s kapkami vody, dojde v místě styku k vytvoření gelu, což má negativní dopad na kvalitu výsledné vrstvy. Projevem přítomnosti gelu v rezistu může být nehomogenita vytvořené vrstvy rezistu na vzorku a zvýšený výskyt tzv. kometek, které vzniknou po roztočení vzorku na spincoateru [69].

Rezist HSQ je citlivý na dobu mezi spincoatingem a expozicí. Je tedy vhodné jej modifikovat elektronovou litografií co nejdříve po nanesení vrstvy. HSQ je nutné skladovat v rozmezí teplot 0 až 10 °C a nesmí se skladovat ve skleněných nádobách [70].



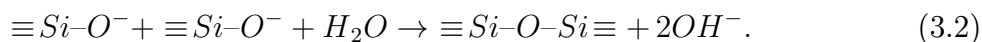
Obrázek 3.2: Struktura rezistu HSQ: (a) monomer (b) částečně zesíťovaná forma HSQ, převzato z [71].

Při expozici elektronovým svazkem dochází k rozbití Si–H vazeb, které mají vazebnou energii 4,08 eV a dojde k vytvoření mnohem silnějších Si–O vazeb s energií 8,95 eV [64]. Tento jev se nazývá zesíťování (Cross Linking Process) a jeho výsledkem je vznik stabilní třídimenzionální struktury; tento mechanismus je naznačen na obrázku 3.2. Neexponované oblasti jsou tedy rozpustitelné mnohem snadněji a rychleji než exponované [72].

Během vyvolávání HSQ ve vývojce dochází k reakci hydroxidového anionu OH^- s Si-H vazbou, která přísluší nemodifikovanému rezistu. Dojde ke zformování Si-O^- vazby a vodíkového plynu, který je pozorován jako unikající plyn ve formě bublinek z povrchu vzorku během vyvolávání. Tato chemická reakce je popsána rovnicí:



Když je vytvořeno dostatečné množství Si-O^- vazeb, je rezist rozpustitelný. Naopak velké molekuly, které jsou silně zesíťovány elektronovou expozicí, jsou díky malému počtu Si-H vazeb nerozpustitelné. Při vyvolání struktur v roztocích na vodní bázi může při delší době vyvolání dojít k dodatečnému zesíťování a vytvoření vazeb Si-O-Si , tato reakce je nežádoucí [73]. Proces dodatečného zesíťování je popsán následujícím vztahem [68]:



K vyvolání modifikovaného rezistu je možné použít celou řadu vývojek založených na bázi hydroxidu. Lze použít roztoky NaOH, KOH, LiOH a nebo nejčastěji používanou vývojku TMAH (Tetramethyl Ammonium Hydroxid) [74]. Vývojky lze různě upravovat, např. přidáním soli (NaCl) s různou koncentrací roztoků [75], nebo změnou teploty vývojky [72] za účelem zlepšení kvality a výsledného kontrastu výsledných struktur.

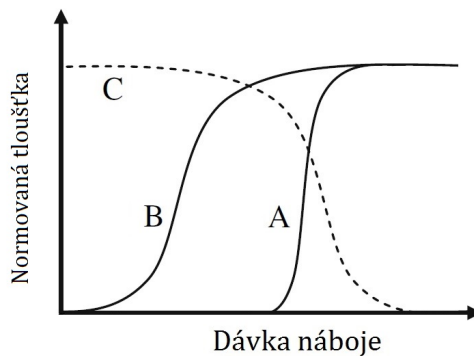
3.3. Elektronová litografie

Vzorek pokrytý vrstvou rezistu je vhodné co nejdříve modifikovat elektronovou litografií (EBL, z angl. Electron Beam Lithography). Ta může být provedena jednak na elektronovém litografu, nebo na elektronovém mikroskopu. Jemnost a kontrast vytvořených struktur jsou dané vlastnostmi použitého elektronového rezistu a především parametry samotného elektronového svazku, které je možné ladit a tím minimalizovat přítomné vady zobrazení, tzv. aberace.

Kontrast rezistu γ je definován dávkou elektrického náboje na jednotku plochy, zpravidla v jednotkách $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, je dán vztahem:

$$\gamma = \frac{1}{\log D_1 - \log D_0}, \quad (3.3)$$

kde D_1 je dávka, při které dojde během vyvolání k úplnému odstranění exponovaného místa a D_0 je dávka, při které se expozice začíná projevovat. Tuto závislost lze vykreslit do grafu (viz obr. 3.3), kde velikost kontrastu určuje směrnice křivky v lineární oblasti [76]. Normovaná tloušťka rezistu je definovaná jako tloušťka vrstvy rezistu po vyvolání dělená tloušťkou rezistu před ponořením do vývojky.



Obrázek 3.3: Křivky vyvolání rezistů v závislosti na velikostech expoziční dávky. Rezist A má vyšší kontrast než rezist B, křivka C zobrazuje pozitivní rezist. Převzato a upraveno z [76].

Dalším významným parametrem rezistu při elektronové litografii je jeho citlivost na elektronový svazek. U pozitivních rezistů je citlivost daná expoziční dávkou, po které je dokonale vyvolaný. Citlivost u negativních rezistů je daná dávkou, po které dojde k takovému zesíťování, že tloušťka rezistu po vyvolání je víc než polovina tloušťky původní. Citlivost závisí na více faktorech. Při expozici svazkem elektronů s vysokou energií je zapotřebí vyšší expoziční dávky u rezistu s nízkou citlivostí; na obrázku 3.3 má rezist B vyšší citlivost než rezist A. Další vliv mají tloušťka vrstvy, hustota litografického vzoru, materiál substrátu a podmínky při vyvolání [76].

Při dopadu vysoko-energiových elektronů na vzorek dochází k jejich dopřednému a zpětnému rozptylu v rezistu a substrátu. Během rozptylů dochází k elastickým a neelastickým srážkám, při kterých je předávána kinetická energie elektronům přítomným v rezistu. Tím dochází k nerovnoměrnému rozložení expoziční energie, která vede k dodatečnému zesíťování rezistu v přilehlých místech expozice a k přeexponování objektů v hustém litografickém vzoru, nebo naopak k nedoexponování samostatně stojících objektů. Tento jev je zvaný *proximity efekt*.

Proximity efekt lze popsat pomocí funkce $f(r)$, která vyjadřuje radiální rozložení absorbované energie v rezistu v místě dopadu primárního svazku elektronů a jeho okolí. Tato funkce se skládá ze dvou komponent, kdy první náleží dopřednému rozptylu a druhá zpětnému rozptylu elektronů. Lze ji aproximovat jako součet dvou Gaussových rozdělení:

$$f(r) = \frac{1}{1 + \eta} \left(\frac{1}{\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right) + \frac{\eta}{\pi\varsigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\varsigma^2}\right) \right), \quad (3.4)$$

kde r je vzdálenost od středu svazku, σ je oblast, kde dochází k dopřednému rozptylu, ς je oblast zpětného rozptylu a η je poměr předané energie mezi dopředně a zpětně rozptýlenými elektrony [77].

Funkce $f(r)$ je normovaná a její koeficienty záleží na použitém substrátu, rezistu, na urychlovacím napětí a velikosti stopy dopadajících primárních elektronů [78], přičemž exis-

tuje více způsobů jejich určení [79]. Pro určení koeficientů je nejčastěji používaná Monte Carlo simulace srážek elektronů. Ze znalosti této funkce lze proximity efekt korigovat (PEC, z angl. Proximity Effect Correction) různými metodami, např. změnou urychlovacího napětí elektronů, expoziční dávky nebo úpravou hustoty litografického vzoru [80]. Při problematické litografii je nutné vhodné parametry expozice experimentálně nalézt.

Rozlišení elektronové litografie

Při tvorbě struktur je velmi důležité nastavení parametrů elektronového svazku. Základní rozdíl mezi částicovou a světelnou optikou je ve změně indexu lomu. U světelné optiky dochází ke skokovým změnám, kdežto u částicové optiky jde o plynulou změnu indexu lomu, která závisí na rozložení elektromagnetického pole. Jedná se tedy o spojitou funkci závislou na prostorových souřadnicích. Stejně jako u světelné optiky, tak i částicová optika trpí vadami zobrazení. Jsou to geometrické vady jako je otvorová vada, difrakční vada, koma, zkreslení, astigmatismus a zklenutí. Dále negeometrická barevná vada a také tzv. parazitické vady dané kvalitou a zpracováním konstrukce mikroskopu a použitými materiály. Zmíněné vady se promítnou do velikosti a tvaru výsledné stopy primárního svazku elektronů v obrazové rovině na povrchu vzorku [76].

Velikost stopy je významným parametrem ovlivňujícím kvalitu vytvářených struktur. K její velikosti přispívá charakter zdroje elektronů, který je dán celkovým elektrickým proudem elektronového svazku I_p a jasnem zdroje β . Tento příspěvek k výslednému průměru stopy lze vyjádřit jako:

$$d_o = \left(\frac{4I_p}{\pi^2\beta} \right)^{1/2} \alpha_p^{-1}, \quad (3.5)$$

kde α_p je aperturní úhel svazku, který je daný polohou ohniska čočky f a jejím poloměrem r ; lze jej aproximovat jednoduchým vztahem $\alpha_p = r/f$ [81].

Dalším vlivem přispívajícím k velikosti stopy je otvorová neboli sférická vada. Ta je způsobena fokusací rovnoběžných paprsků různě vzdálených od optické osy do odlišných ohnisek. Průměr křížiště takových paprsků lze vyjádřit:

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha_p^3, \quad (3.6)$$

kde C_s je koeficient sférické vady. Je patrná silná závislost na velikosti aperturního úhlu, vada je tedy daná především samotnou konstrukcí litografického zařízení. Lze ji minimalizovat zmenšením apertury, nebo pomocí kvadrupólových či oktapólových korektorů [82].

Další vadou ovlivňující velikost stopy je barevná, jinak zvaná chromatická vada. Je způsobena energiovým rozptylem částic v elektronovém svazku, kdy elektrony s různou

energií jsou elektromagnetickými čočkami fokusovány do jiných vzdáleností na optické ose. Příspěvek této vady k průměru stopy lze vyjádřit jako:

$$d_c = C_c \frac{\Delta E}{E} \alpha_p, \quad (3.7)$$

kde C_c je koeficient chromatické vady, E je jmenovitá hodnota urychlovacího napětí udávaná zpravidla v jednotkách keV a ΔE je energiový rozptyl ve svazku. Hodnota rozptylu se pohybuje v rozmezí $10^{-1} - 10^0$ eV. Tuto vadu lze korigovat přidáním monochromátoru do systému, nebo zvýšením stability napájecího zdroje. Energový rozptyl však nejde korigovat dokonale, takže chromatická vada je téměř vždy v systému přítomná [76].

Předposledním příspěvkem k velikosti stopy je difrakční vada. Protože elektrony vykazují i vlnovou povahu, dochází k jejich difrakci na prvcích mikroskopu a vytvoření Frauhofera difrakčního obrazce (Airyho disk), jehož průměr je:

$$d_d = 0,6\lambda\alpha_p^{-1}, \quad (3.8)$$

kde λ je de Broglieho vlnová délka elektronů. Se zmenšující se velikostí α_p roste velikost difrakční vady, což je u chromatické a sférické vady naopak. Vliv difrakční vady je však v elektronové litografii většinou zanedbatelný, protože díky použití vysokého urychlovacího napětí v řádu $10^3 - 10^5$ V, bývá vlnová délka elektronů v rozmezí $10^{-1} - 10^1$ pm a výše zmíněné vady jsou tedy významnější.

Poslední aberací, která přispívá ke zvětšení stopy, je specifická pro částicovou optiku. Jde o vliv prostorového náboje přítomného ve svazku. Na elektrony působí coulombovské síly, které od sebe částice odpuzují. Tyto síly rostou s velikostí emisního proudu I_p a mají také za následek již zmíněný energiový rozptyl. Vliv těchto sil lze potlačit zvýšením energií elektronů, kdy dojde ke zvětšení jejich rychlosti natolik, že přítomné odpudivé síly se nestihnou projevit.

Na základě zmíněných aberačních koeficientů lze stanovit efektivní průměr stopy elektronového svazku d_p , který je dán vztahem:

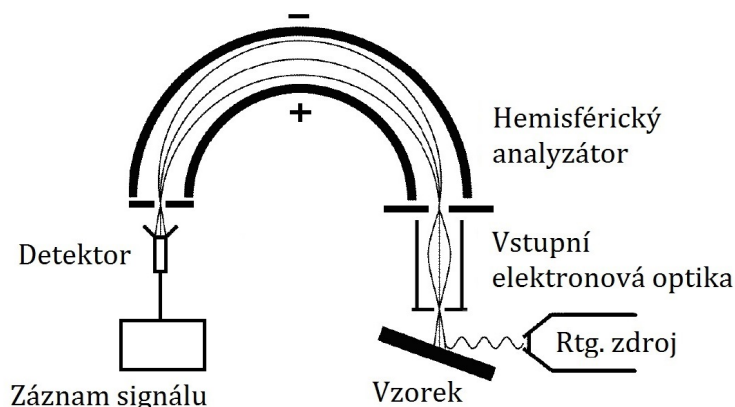
$$d_p = \sqrt{d_o^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2}. \quad (3.9)$$

Velikost stopy je tedy významným parametrem pro kvalitu vytvořených struktur a je snaha ji v rámci možností minimalizovat. Informace v této kapitole byly čerpány především z knihy [81], která se touto problematikou více zabývá.

4. Metody analýzy vzorků

4.1. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS, z angl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy), někdy též nazývaná jako elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA, z angl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) je velmi častá metoda analýzy tenkých vrstev a povrchů, umožňující získat informace o přítomných prvcích, jejich chemickém stavu a relativním množství na zkoumaném vzorku. Ze znalosti velikosti vazebných energií atomů různých látek lze zjistit chemické složení ve svrchní části zkoumaného povrchu do hloubky až 10 nm [83]. Princip metody XPS je znázorněn na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schéma zařízení pro metodu XPS, převzato a upraveno z [84].

Podstatou je charakteristické rentgenové záření dopadající na povrch vzorku. Fotony jsou absorbovány atomy uvnitř látky a tím je způsobena emise elektronů z vnitřních hladin atomů; jedná se o tzv. fotoelektrický jev. Takto vyražené elektrony se nazývají *fotoelektrony* nebo *Augerovské elektrony* a jsou analyzovány hemisférickým analyzátozem. Tím dojde k určení jejich kinetické energie E_K , která je dána vztahem:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi, \quad (4.1)$$

kde E_B je vazebná energie elektronu (z angl. Binding Energy) charakteristická pro všechny chemické prvky, $h\nu$ je energie fotonů dopadajícího rentgenového záření a Φ je výstupní práce analyzátoru [85].

Podle počtu detekovaných fotoelektronů pro jednotlivé velikosti vazebných energií je možno vykreslit fotoelektronové spektrum zobrazující zastoupení jednotlivých prvků ve zkoumané látce. V těchto spektrech má každý prvek a jeho sloučeniny charakteristické čáry, které odpovídají různým energiovým hladinám elektronů v atomových obalech. Tyto

čáry vyčnívají z pozadí, které je způsobeno brzdným zářením a jsou značeny pomocí kvantových čísel, které popisují energiovou hladinu atomu, ze které byl fotoelektron emitován [86].

Charakteristické píky mohou v naměřeném spektru vykazovat posuv. Může jít o posuv způsobený nabíjením vzorku nebo o chemický posuv, který je způsoben různým oxidačním číslem atomů, neekvivalentní polohou atomů v krystalické mřížce a zejména pak vazbou atomu s jiným chemickým prvkem.

Ve fotoelektronovém spektru se vyskytují kromě fotoelektronových čar také čáry elektronů vzniklých při Augerově procesu. Jedná se o emisi elektronu při nezářivém přechodu, kdy dojde k zaplnění díry vnitřní hladiny elektronem z vyšší hladiny. Kinetická energie Augerových elektronů na rozdíl od fotoelektronů nezávisí na energii původního rentgenového záření [85].

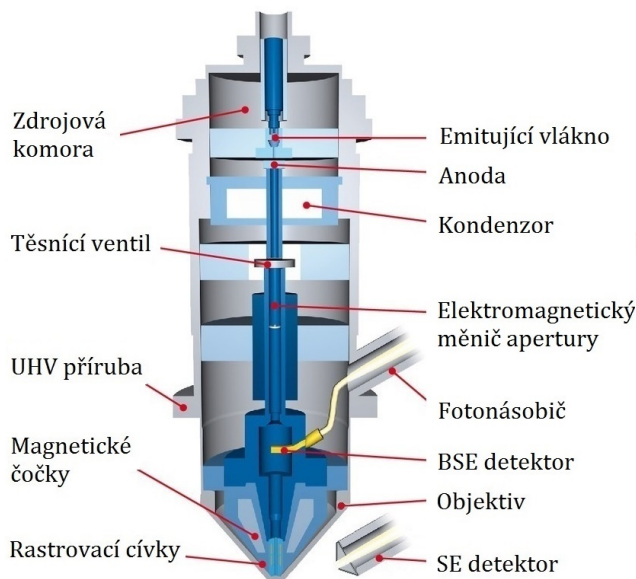
4.2. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM, z angl. Scanning Electron Microscopy) patří k nejzákladnějším přístrojům používaným pro pozorování struktur velmi malých rozměrů, povrchu vzorků, tenkých vrstev a jiných mikroskopických objektů.

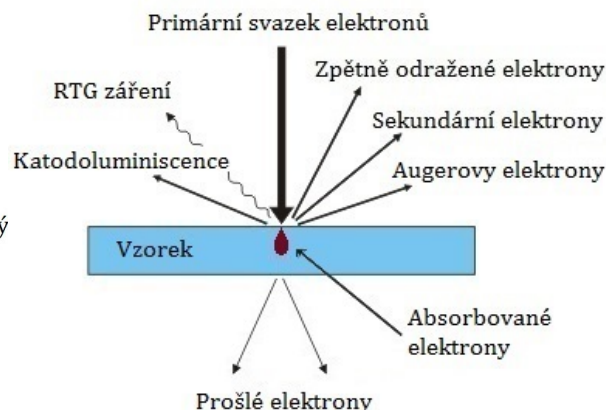
Principem elektronového mikroskopu je osvit povrchu vzorku primárním elektronovým svazkem. Ten je emitován termoemisí nebo autoemisí ze vhodné trysky nejčastěji vyrobené z wolframu nebo hexaboridu lanthanu (LaB_6). Vzniklý svazek elektronů prochází tubusem elektronového mikroskopu, kde je zaostřován pomocí série kondenzorů a elektromagnetických čoček. Použitím vychylovacích cívek v objektivu dochází k rastrování svazku elektronů po povrchu vzorku. Schéma tubusu je znázorněno na obrázku 4.2.

Při dopadu elektronů na vzorek dochází k řadě jevů (viz obr. 4.3). Jedním z nich je emise sekundárních elektronů (SE, z angl. Secondary Electron), které jsou následně sbírány detektorem sekundárních elektronů. Může také dojít k odrazu dopadajících elektronů, v takovém případě jde o zpětně odražené elektrony (BSE, z angl. Back Scattered Electron), ty jsou detekovány BSE detektorem. Podle počtu detekovaných elektronů z pozorovaných míst na vzorku je zaznamenána intenzita detekovaného signálu a při rastrování po povrchu vzorku odpovídá každému místu jiný kontrast, díky čemuž je získán výsledný obraz.

Obrázek 4.3 zobrazuje možné jevy, které mohou nastat po dopadu elektronů o dostatečné energii na vzorek. Signály všech těchto jevů nesou specifické informace o pozorovaném objektu, které je možné zpracovat dostupnými metodami instalovanými v systému mikroskopu. Lze tedy nejen pozorovat povrch objektu, ale získané informace lze využít také ke studiu morfologie vzorku, k prvkové analýze, k určení chemických vazeb a v neposlední řadě také k získání informací o krystalografické struktuře zkoumaného vzorku [89].



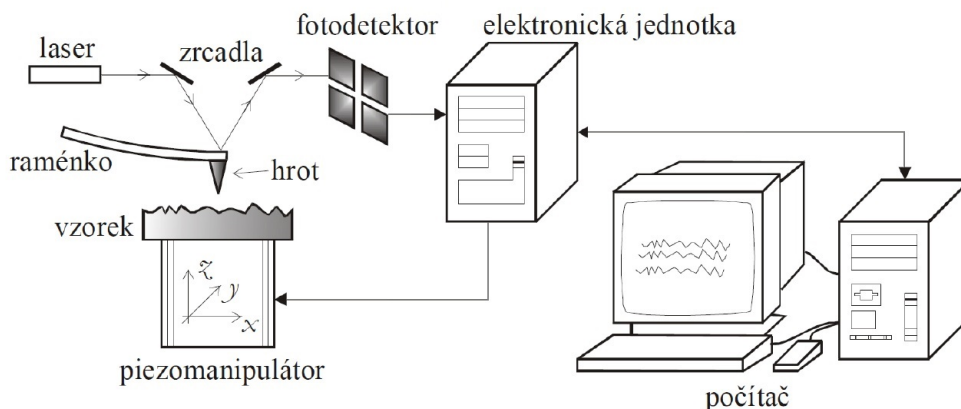
Obrázek 4.2: Schéma tubusu rastrovacího elektronového mikroskopu [87].



Obrázek 4.3: Jevy ke kterým dochází po dopadu elektronů na vzorek [88].

4.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (AFM, z angl. Atomic Force Microscopy) je jednou z nejčastěji používaných metod spadající mezi rastrovací sondové mikroskopie (SPM, z angl. Scanning Probe Microscopy). Podstatou AFM je interakce mezi atomy tvořící povrch vzorku s hrotem umístěným na konci raménka, tzv. *cantilever*. Jsou to přitažlivá van der Waalsova interakce a odpuzivá interakce, jež je způsobena Pauliho vylučovacím principem. Na základě těchto interakcí působí na hrot přitažlivé nebo odpuzivé síly, které se projeví prohnutím raménka. Podle velikosti průhybu raménka je možné získat obraz topografie povrchu. Možné uspořádání AFM je na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Schéma zařízení pro metodu AFM, převzato z [90].

Vzorek je umístěn na manipulátoru, jehož posuvu je dosaženo pomocí piezokeramických elementů. Na posuv po vzorku reaguje cantilever, který má na horní hraně odraznou plochu, jež je ozařovaná laserovým paprskem. Paprsek se odráží a dopadá na fotodetektor složený ze čtyř fotodiod, na kterých je měřen elektrický proud a ze změn proudu je možné získat skutečnou topografii zkoumaného objektu.

Je více způsobů zisku informací o topografii. Prvním způsobem je kontaktní mód, při kterém je hrot přiblížen velmi blízko k povrchu do oblasti působení odpuzivých sil, které jsou v rovnováze s elastickou silou způsobenou prohnutím raménka. Velikost těchto sil bývá v rozmezí od 10 do 1000 nN. Při tomto módu může dojít k poškození vzorku hrotem, proto se používají raménka s nízkou tuhostí, která zároveň zvýší citlivost měření.

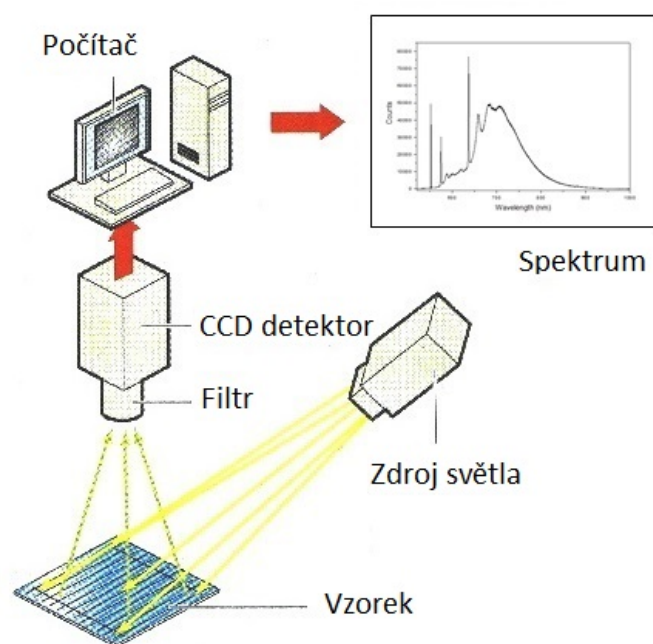
Dalším způsobem je bezkontaktní mód, při kterém se hrot pohybuje ve vzdálenosti 10 až 100 Å od povrchu vzorku v oblasti, kde převažuje působení přitažlivých van der Waalsových sil. Tyto síly jsou však velmi slabé, jejich projevem je změna rezonanční frekvence nebo změna amplitudy kmitů přiloženého kmitajícího raménka. Hodnoty rezonančních frekvencí se pohybují v rozsahu $10^4 - 10^6$ Hz. Pro tento mód jsou vhodná raménka s vyšší tuhostí než u kontaktního módu.

Třetím způsobem je poklepový mód, někdy značený jako semi-kontaktní mód. Raménko s hrotem je rozkmitáno s poměrně velkou amplitudou kmitů, přibližně 10 až 100 nm. V okamžiku přiblížení ke vzorku dochází ke kontaktu hrotu s povrchem. Při tomto módu je potlačen vliv laterálních třecích sil [91], [92].

4.4. Fotoluminiscence (PL)

Fotoluminiscence (PL, z angl. Photoluminiscence) je kvantově mechanický děj, při kterém dochází k emisi světelného záření z opticky excitovaného materiálu. Atom daného materiálu absorbuje foton, tím se vybudí do vyššího energiového stavu, kde určitou dobu setrvá. Poté se vrací do základního stavu při současném vyzáření fotonu. V případě excitace u polovodiče se jedná o vybudění elektronu do vodivostního pásu, kdy dojde k vytvoření díry ve valenčním pásu. K luminiscenčnímu záření dojde při přechodu elektronu zpět do valenčního pásu, kde obsadí dříve vytvořenou díru.

Pokud je absorbován foton s určitou vlnovou délkou a okamžitě dojde k emisi fotonu se stejnou vlnovou délkou, jde o nejjednodušší luminiscenční jev zvaný *rezonanční záření*. Tento jev je velmi rychlý a nedochází při něm k vnitřním změnám energie. Při emisi fotonu o větší vlnové délce se jedná o *fluorescenci*, jde také o poměrně rychlý jev. K fluorescenci může dojít i po absorpci více fotonů, poté dojde k vyzáření světla o vyšší energii, než má dopadající foton. Pokud je doba návratu elektronu do základního stavu malá, jde o *fosforescenci*. Při té je dopadající záření rozptýleno a dochází k uvolňování energie po dobu několika sekund až hodin. Pro excitaci látky je nutné použít laser se stejnou nebo větší energií, než je energie zakázaného pásu zkoumaného materiálu [93].



Obrázek 4.5: Schéma zařízení pro měření fotoluminiscence, upraveno z [94].

Pomocí fotoluminiscence lze zjistit strukturu, množství dislokací, nerovnosti či příměsi tenkých vrstev, které se projeví ve spektru detekovaného záření. Fotoluminiscence je ne-destruktivní metoda, nevyžaduje vakuum a je možné měřit při pokojové teplotě. Použití nižší teploty je však výhodné pro odstranění rušivých vlivů tepelných kmitů. Výhodou je také nenáročnost metody na polohu zdroje záření či velikosti a tloušťce měřeného vzorku. Zkoumaný materiál však musí být schopen emitovat fotony [95].

5. Experimentální část

V rámci diplomové práce byla provedena série depozic Ga/GaN vrstev, které měly za cíl ověřit možnosti selektivního růstu GaN nanostruktur při různých depozičních podmínkách na křemíkové substráty. Ty byly opatřeny maskou z rezistu HSQ strukturovaného pomocí elektronové litografie. Experimenty byly provedeny v laboratořích na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně (dále jen ÚFI).

Nejprve byly provedeny depozice samotného gallia pro seřízení dopadu Ga svazku na vzorek a otestování růstu Ga vrstvy za různých podmínek, jako je teplota a úprava povrchu vzorku. Při depozici GaN bylo postupováno obdobně. Po nanesení tenké vrstvy Ga byla spuštěna depozice nízkoenergiovými dusíkovými ionty, která vedla k nitridaci Ga vrstvy. Tento postup mohl být opakován vícekrát. Jde o tzv. metodu pulzní nitridace, či post-nitridace. Druhou variantou je současný dopad Ga a N svazku na vzorek. Při tomto postupu dochází k rovnoměrnějšímu pokrytí vzorku GaN vrstvou a nedochází k vytváření větších osamocených GaN krystalků. Z důvodu momentálního zapojení UHV depoziční aparatury však není možné provádět současnou depozici svazků gallia a dusíku.

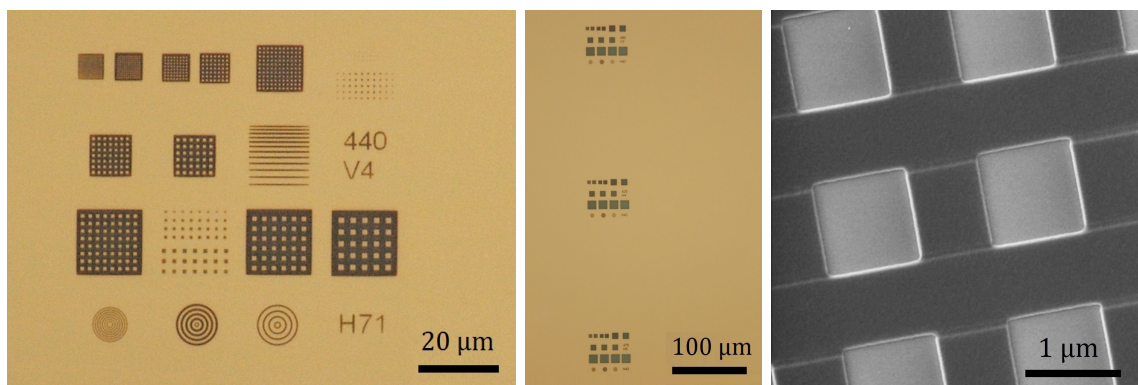
5.1. Postup přípravy vzorků

V rámci experimentů byly používány křemíkové substráty s krystalografickou orientací (111), dotované borem či fosforem. Křemíkový substrát s touto krystalografickou orientací je nejvíce odolný vůči leptání ve vývojce TMAH [96]. Vzorky byly nařezány z křemíkových waferů pomocí diamantového hrotu. V pozdějších experimentech byly wafery řezány laserovým paprskem¹. Používané vzorky tak měly téměř totožnou velikost, přibližně 6 x 16 mm, tloušťka vzorků byla deklarovaných 625 μm . Stejný rozměr vzorků usnadnil pozdější technologické kroky přípravy vzorku (spincoating, litografie, ohřev vzorku).

Na vzorcích byla metodou spincoating nanесena vrstva rezistu HSQ s typovým označením XR-1541 [97]. K nanášení byl použit spincoater WS-400-6NPP firmy Laurell Technologies Corporation. Používané tloušťky výsledné vrstvy rezistu okolo 120 nm je dosaženo po roztočení vzorku na 3000 ot/min [69]. To bylo také ověřeno měřením na mechanickém profilometru Dektak XT firmy Bruker patřící Středoevropskému technologickému institutu CEITEC VUT. Obvykle do několika minut byl vzorek přenesen do elektronového mikroskopu, kde byla vrstva rezistu svazkem elektronů strukturována. Elektronová litografie včetně následného pozorování deponovaných vzorků byla prováděna na rastrovacím elektronovém mikroskopu Lyra 3 firmy Tescan (CEITEC VUT).

V dalším kroku byly strukturované vzorky vyvolány ve vývojce TMAH po dobu přibližně 15 s, z toho 10 s byl vzorek umístěn v ultrazvukové čističce. Pro kontrolu vytvořených struktur krátce po vyvolání byl používán optický mikroskop (OM) Olympus

¹Křemíkové wafery byly nařezány s pomocí Ing. Jana Pekárka, Ph.D. na FEKT VUT v Brně.



Obrázek 5.1: Litografické struktury (OM), vlevo je jedna skupina struktur na vzorku, uprostřed je pole tří skupin. Vpravo je detail čtverce o délce hrany $1\text{ }\mu\text{m}$ (SEM).

MX51 (typické struktury viditelné v mikroskopu viz obr. 5.1). Na vzorcích bylo obvykle vytvořeno 15 skupin těchto struktur, čímž došlo ke zvýšení pravděpodobnosti dosažení požadovaných výsledků prováděných depozic GaN (důvodem bylo problematické nastavení poloh paletky se vzorkem a jiných parametrů depozice, jak je uvedeno níže v textu). V této fázi byl křemíkový vzorek připevněn do paletky, očištěn proudem dusíku a vložen do depozičního systému UHV aparatury.

Topografie vzorků, včetně vytvořených HSQ struktur a nadeponovaných GaN vrstev byla měřena na AFM přístroji The Dimension Icon od firmy Bruker² (CEITEC VUT). Naměřená data byla zpracována a vykreslena v programu Gwyddion 2.40 [98].

Pro ověření chemického složení deponovaných vrstev byla *in situ* využívána metoda XPS, která je instalovaná ve vedlejší komoře UHV aparatury na ÚFI. Jako zdroj rentgenového záření byla využita hliníková anoda s charakteristickou rentgenovou čarou Al $K\alpha$ o energii 1486,6 eV. Jako zdroj záření byl použit přístroj DAR 400 s elektronovým hemisférickým analyzátozem EA 125. Obě zařízení jsou výrobkem firmy Omircon Nano-Technology. Při XPS analýzách naměřených dat bylo přihlíženo k tabulkám [99].

Vybrané vzorky s GaN krystalky byly analyzovány pomocí fotoluminiscenční spektroskopie. K tomu byl využit He-Cd laser o výkonu 15 mW a vlnové délce 325 nm, který byl nainstalovaný na zařízení od firmy NT-MDT³, patřící Středoevropskému technologickému institutu Masarykovy univerzity (CEITEC MU).

Měření teploty vzorku

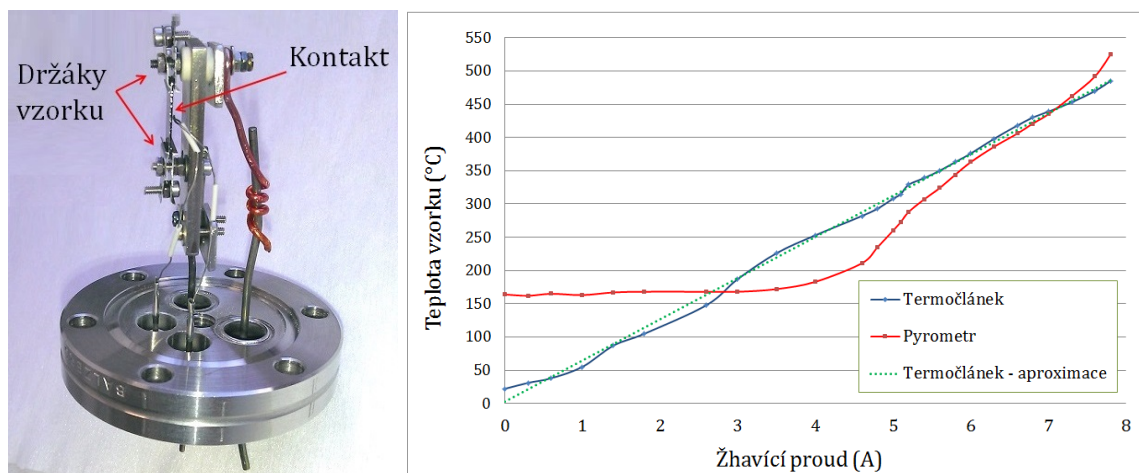
Pro dosažení selektivního růstu GaN krystalů je důležitá již několikrát zmíněná teplota vzorku při depozici. Té je v našem případě dosaženo průchodem elektrického proudu vzorkem, kdy dochází k disipaci elektrické energie v teplo. Určení přesné teploty v UHV systému je však velmi problematické. K tomuto účelu je na ÚFI používán pyrometr Land

²AFM měření byla prováděna s pomocí Ing. Martina Konečného a Ing. Dalibora Šulce.

³PL spektra byla naměřena s pomocí Mgr. Filipa Münze, Ph.D., na Masarykově univerzitě v Brně.

System 4 firmy Land Instruments International. Ten je však určen pro měření teplot v rozsahu 600°C až 1600°C . Teplota vzorku při depozici je mimo tento interval, typicky se pohybuje mezi 300°C a 400°C .

Za účelem kalibrace měřené teploty byl vyroben termočlánek typu K⁴, se kterým byla opakovaně měřena teplota křemíkového vzorku v testovací vakuové komoře současně s pyrometrem. Termočlánek byl vložen do přípravku a měl bodový dotyk se středem vzorku, viz obrázek 5.2 vlevo. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v grafu 5.2 vpravo.



Obrázek 5.2: Vlevo: přípravek s termočlánekem měřící teplotu vzorku. Vpravo: graf teplot naměřených pyrometrem a termočlánekem v závislosti na žhavicím proudu.

Z grafu vyplývá, že teploty měřené pyrometrem i termočlánekem se protínají přibližně v hodnotě 450°C . Proto byl v rámci prvních experimentů lineárně extrapolován žhavicí proud odpovídající této teplotě do nižších hodnot, které byly posléze nastaveny při depozici. Tato cesta se však po provedení několika experimentů ukázala jako značně nespolehlivá. Z provedených depozic GaN na takto žhavené vzorky jednoznačně vyplynulo, že teplota vzorku byla téměř vždy nedostatečná. Deponované GaN vrstvy měly charakter vrstev deponovaných za teplot blízkých pokojové teplotě. Z důvodu tepelných ztrát vzorku v depoziční komoře pravděpodobně nebude závislost extrapolované teploty na proudu v reálných podmínkách lineární, jak naznačuje závislost na obrázku 5.2 vpravo.

Příčina tohoto chování je pravděpodobně způsobena nedokonalými kontakty v elektrickém obvodu. Při průchodu elektrického proudu přes zdroj, průchodky, vodiče, držák paletky, paletku, svěrku vzorku, samotný vzorek a stejným způsobem zpět je v obvodu celkem cca 14 kontaktů, na kterých může docházet k poklesu napětí. Špatný kontakt způsobí ztráty v elektrickém obvodu, což vede k disipaci části elektrické energie v elektrickém obvodu mimo vzorek. Další část elektrické energie je zvláště při vyšších teplotách uvolňována zářením (podle Planckova vyzařovacího zákona). Hodnoty napětí a proudu jsou tak

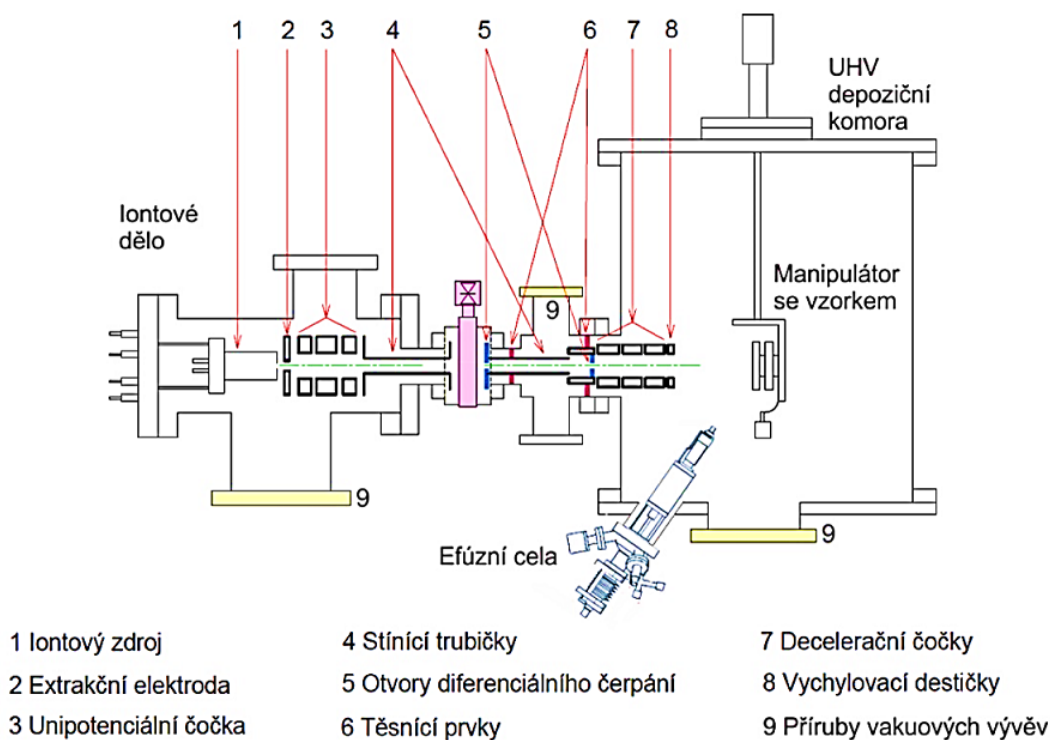
⁴Termočlánek typu K je tvořen vodiči z materiálů chromel a alumel.

pro každou nastavenou teplotu a použitou paletku jiné a nastavený extrapolovaný proud odpovídá nižší teplotě.

Z těchto důvodů bylo při depozici v druhé části experimentů od metody extrapolace žhavicích proudů upuštěno a teplota vzorku byla řízena pyrometrem. Takto změřené teploty sice neodpovídají skutečnosti, ale lze je relativně vztáhnout ke všem takto provedeným experimentům. Skutečnou teplotu je možné zpětně zjistit instalací termočlánku na paletku připojenou k manipulátoru přímo v depoziční komoře.

5.2. Proces depozice GaN na ÚFI

Tenké vrstvy GaN byly připravovány metodou MBE s asistovaným svazkem nízkoenergi-
ových iontů, jak je popsáno v podkapitole 2.2. Schéma depoziční UHV aparatury je na
obrázku 5.3.



Obrázek 5.3: Schéma UHV depoziční komory na ÚFI. Ke komoře je připojeno iontové dělo a efúzní cela. Převzato a upraveno z [20].

K depozici Ga byla použita efúzní cela EFM 3 firmy Omicron. Tato cela má integrovaný monitor toku vypařených Ga iontů dopadajících na kolimátor, tzv. *flux*. Z dříve provedených experimentů bylo zjištěno, že fluxu 77 nA odpovídá depoziční rychlost gallia přibližně 0,2 ML/min [60].

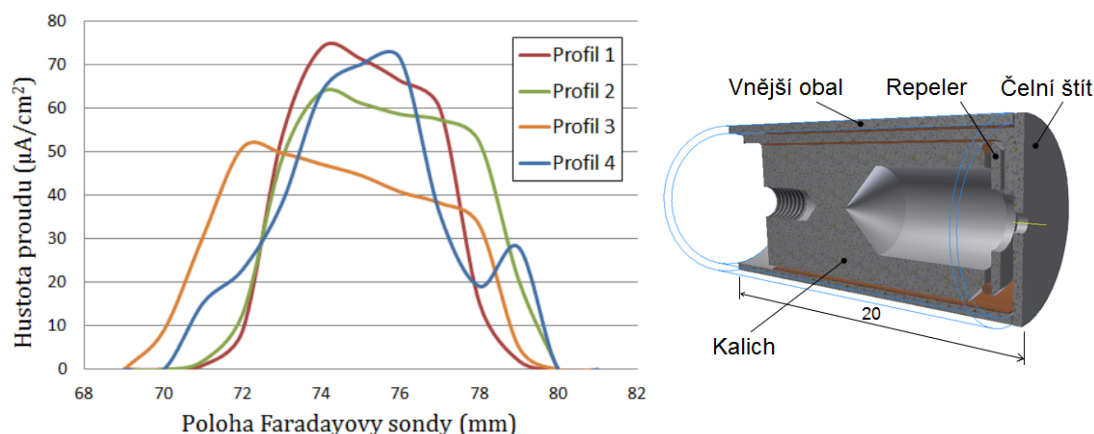
Do UHV depoziční komory je připojeno také iontové dělo, které se skládá z ionto-
vého zdroje a transportní optiky. Do výbojové komory zdroje je vpouštěn dusíkový plyn,

přičemž tlak v komoře děla je držen na hodnotě přibližně $8 \cdot 10^{-4}$ Pa. Dusíkový plyn je ionizován elektrony emitovanými ze žhaveného vlákna katody. Elektrony jsou urychleny pomocí výbojového napětí 80 V, které je nastaveno mezi anodou a katodou. Vzniklé ionty dusíku jsou poté urychlovány směrem z výbojové komory pomocí extrakční elektrody, která formuje iontový svazek. Při průchodu potenciálovým rozdílem mezi výbojovou komorou a extrakční elektrodou je svazek urychlen na energii 2500 eV, při které se významně snižuje vliv prostorového náboje. Původně divergentní svazek iontů je fokusován unipotenciální čočkou a před dopadem na vzorek je zpomalen deceleračními elektrodami na výslednou dopadovou energii 30 eV. Pro zabránění dopadu rychlých neutrálních vzniklých výměnou elektrického náboje (angl. Charge exchange) může být svazek vychýlen pomocí vychylovacích elektrod. Cenou za vychýlení je deformace stopy svazku a snížení jeho proudové hustoty, proto byly experimenty provedeny bez dodatečného vychylování. Systém výbojové komory a transportní části je diferenciálně čerpán, což zajišťuje dostatečně nízký tlak v depoziční komoře v řádu 10^{-6} Pa. Podrobný popis systému iontového děla je uveden v práci [35].

Po několika demontážích a mírných konstrukčních úpravách došlo v minulých letech ke změnám parametrů iontového děla. Z těchto důvodů bylo nutné před započítím experimentů systém znovu optimalizovat. Nově byly nalezeny velikosti napětí unipotenciálních a deceleračních čoček, což vedlo k výslednému průměru kruhové stopy přibližně 5 mm. Celkový proud svazku byl zhruba $3 \mu\text{A}$.

Na obr. 5.4 vlevo jsou uvedeny příklady naměřených profilů proudové hustoty dusíkových svazků. Nejčastěji byly nastavovány parametry iontového děla odpovídající profilu 3. K měření proudových hustot byla používána Faradayova sonda, umístěná na spodní části manipulátoru (její schéma je na obrázku 5.4 vpravo). Dusíkový iontový svazek dopadá na uzemněný čelní štít, kde prochází otvorem o průměru 1 mm. Prošlé ionty poté dopadají na kalich (sběrná elektroda), spojený s citlivým pikoampérmetrem firmy Keithley. Výsledné proudové profily znázorňují změřenou hustotu proudu v závislosti na poloze sondy v depoziční komoře. Díky tomu je možné přibližně určit střed iontového svazku a nitridovat tak střed vzorku.

Výsledný profil svazku je náchylný na změny parametrů iontového děla (tlak plynu, napětí na elektrodách, výbojový proud, poloha vzorku aj.). Následkem toho vzniká mírná odlišnost profilu svazku při každé depozici. Přes všechnu snahu neměl profil proudové hustoty svazku ideální průběh (pravděpodobně z důvodu nesouososti iontového zdroje a decelerační optiky), což se projevilo ve značně nehomogenní nitridaci Ga vrstev na okrajích vzorku. Úpravou parametrů iontového děla, včetně optimalizace iontového svazku se zabývala práce [101].

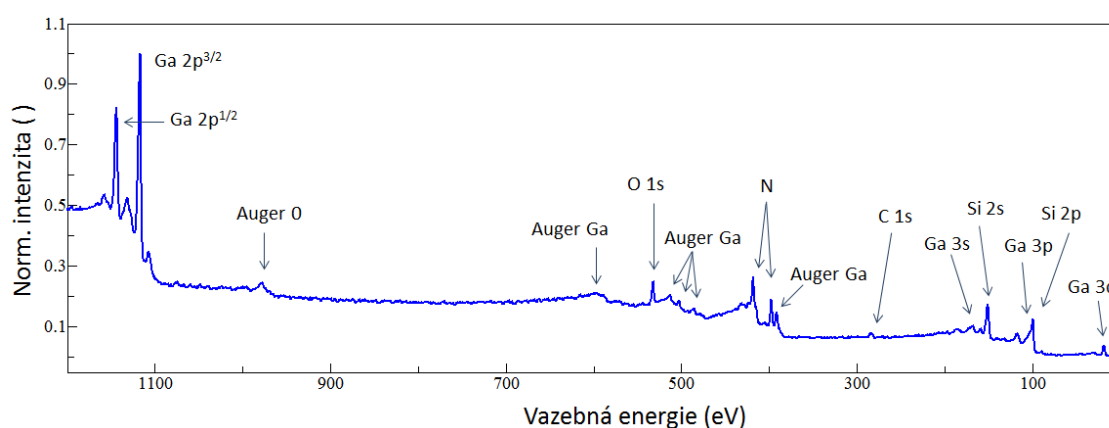


Obrázek 5.4: Vlevo: příklady změřené hustoty proudu iontového svazku v závislosti na poloze sondy pro různé parametry potenciálů iontového děla. Vpravo: Faradayova sonda v UHV depoziční komoře [100].

5.3. Přípravné experimenty

Na počátku experimentální části práce byla provedena série experimentů, ze kterých byly vyvozeny nejvhodnější podmínky později prováděných depozic vrstev GaN. Z počátku bylo využíváno metody XPS pro určení chemického složení vzorků, poté byly vzorky pozorovány v SEM pro zhodnocení tvaru a množství nanesených Ga/GaN struktur.

Na obrázku 5.5 je zobrazeno přehledové XPS spektrum vzorku s vrstvou GaN. Měřený vzorek byl v tomto případě pokryt částečně znitridovanou Ga vrstvou. Ze spektra je možné určit prvky přítomné na měřeném vzorku: Ga, O, Si, N a C. Při detailní kvalitativní analýze je ze spektra možné vyčíst i jejich vzájemné chemické vazby, jak bude v dalších experimentech ukázáno.

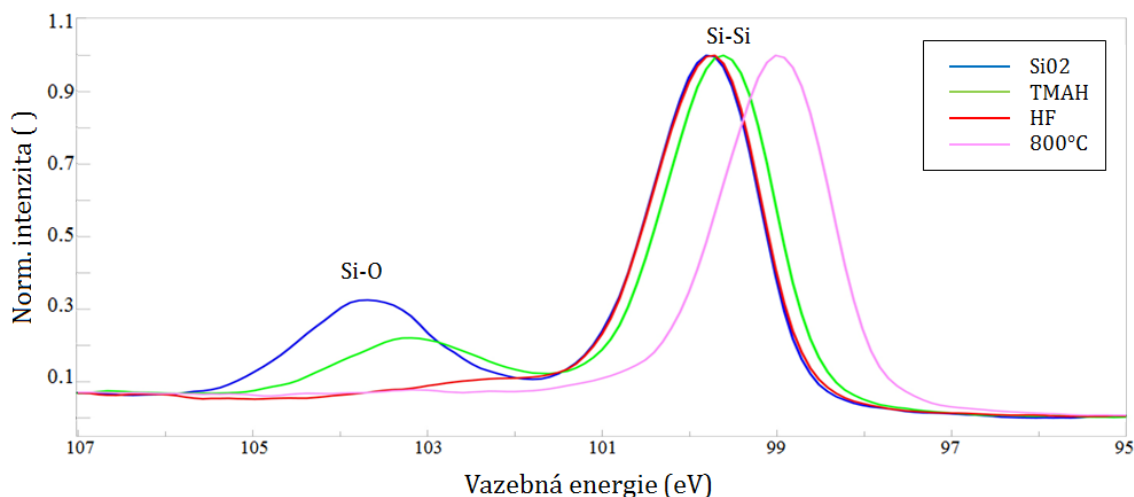


Obrázek 5.5: Přehledové XPS spektrum vzorku s nanesenou GaN vrstvou.

Následně byly několika různými postupy připraveny křemíkové vzorky. Metodika přípravy vzorku má významný vliv na samotné procesy probíhající na povrchu substrátu

během depozice. Vzorky byly poté analyzovány metodou XPS a byly pozorovány změny ve spektrech, především poměr píků kyslíku a křemíku.

V prvním kroku byl analyzován Si vzorek s nativní vrstvou oxidu SiO_2 , jehož průběh je na obr. 5.6 vyznačen modře. Jedná se o dva píky, kde na hodnotě 99,8 eV je pík odpovídající Si 2p a vůči němu je posunut směrem k vyšším vazebným energiím menší pík odpovídající vazbě křemíku s kyslíkem o velikosti vazebné energie 103,8 eV. Rozdíl píků udávaný v literatuře je 4,1 eV [102].



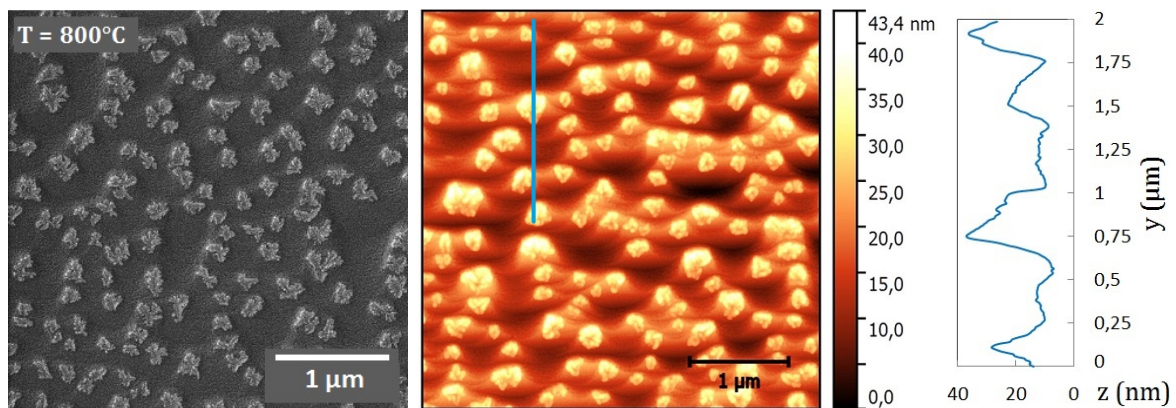
Obrázek 5.6: Porovnání Si píků, měřených na různých vzorcích. Modrá křivka patří vzorku s oxidovou vrstvou, zelená křivka zobrazuje vzorek vyvolaný v TMAH, červená znázorňuje vzorek leptaný v HF a růžová křivka patří žíhanému vzorku.

Následoval vzorek, jehož příprava se podobala pozdějším experimentům na strukturovaných vzorcích. Substrát byl pokryt rezistem HSQ a následně byl vyvolán ve vývojce TMAH o koncentraci 25 % ředěné ve vodě. Po analýze XPS byla pozorována přítomnost oxidové vrstvy (zelená křivka na obr. 5.6). Intenzita píku náležící vazbě Si–O byla nižší než u vzorku, který neprošel chemickým procesem, což naznačovalo tenčí vrstvu SiO_2 . Celé spektrum navíc vykazovalo posuv přibližně 0,15 eV.

Další vzorek byl leptán 2 minuty v 2 % kyselině fluorovodíkové, tím došlo k odleptání kyslíku a pasivaci povrchu vodíkem, který chrání po určitou dobu vzorek před oxidací. Analýzou bylo zjištěno, že vzorek byl zcela zbaven oxidové vrstvy (viz červená křivka na obr. 5.6). Leptání v kyselině HF má však významné nevýhody. První je možná kontaminace povrchu substrátu fluorem a uhlíkem. Druhou závažnější nevýhodou je leptání samotných struktur vytvořených z HSQ rezistu. Několika experimenty bylo zjištěno, že při leptání po dobu 5 s v 0,5 % roztoku HF jsou struktury zachovány. Analýzou XPS bylo skutečně prokázáno odstranění oxidové vrstvy. Tento postup byl však vzhledem k přítomným strukturám příliš riskantní a z časových důvodů nebyl důkladně otestován a ověřen.

Poslední připravený vzorek byl v depoziční komoře žíhán při teplotě 800 °C po dobu 30 minut. Tento postup je bezpečný z hlediska stability HSQ struktur a rovněž prokázal

odstranění nativní vrstvy SiO_2 (růžová křivka na obr. 5.6). Povrch substrátu však při tomto procesu značně zdrsnel. Změna struktury povrchu byla způsobena přeuspořádáním povrchových vrstev křemíku a pravděpodobně také vlivem precipitace nečistot ze substrátu. Jednou z možností je zformování karbidu křemíku (SiC) z uhlíku přítomného na vzorku po chemických procesech. Povrch žíhaného vzorku byl zobrazen v SEM (obr. 5.7 vlevo). Metodou AFM byla také změřena topografie vzorku (obr. 5.7 vpravo). Vliv deformace povrchu a hlavně zformování takto výrazných defektů se projevil v posunu XPS spektra o 0,8 eV vůči standardní poloze.



Obrázek 5.7: Povrch křemíkového substrátu žíhaného 30 minut při teplotě 800 °C. Vlevo je SEM obraz povrchu, uprostřed AFM topografie, vpravo pak výškový profil.

Povrchy takto připravených vzorků byly rovněž analyzovány metodou AFM. Na základě jejich srovnání se ukázalo, že kromě žíhaného vzorku je topografie povrchů na hranici měřitelnosti. Všechny změřené vzorky vykazovaly vesměs stejnou drsnost povrchu. Výsledné hodnoty drsností naměřených povrchů jsou uvedeny v tabulce 5.1, kde R_q je průměrná kvadratická odchylka povrchu (RMS, z angl. Root Mean Square). Uvedené hodnoty s velkou pravděpodobností neodpovídají zcela skutečnosti, byly však měřeny na jednom přístroji se stejnými podmínkami, takže je lze navzájem relativně porovnat.

Úprava substrátu Si(1 1 1)	Drsnost povrchu (nm)
Nativní vrstva SiO_2	$R_{q,\text{SiO}_2} = 0,2$
Leptání v TMAH (15 sekund)	$R_{q,\text{TMAH}} = 0,2$
Leptání v 2 % HF (120 sekund)	$R_{q,\text{HF}} = 0,2$
Žhavení na 800 °C (30 min.)	$R_{q,800^\circ\text{C}} = 7,1$
Nanesená vrstva rezistu HSQ	$R_{q,\text{HSQ}} = 0,9$

Tabulka 5.1: Drsnost různě připravených povrchů Si substrátů, včetně HSQ rezistu.

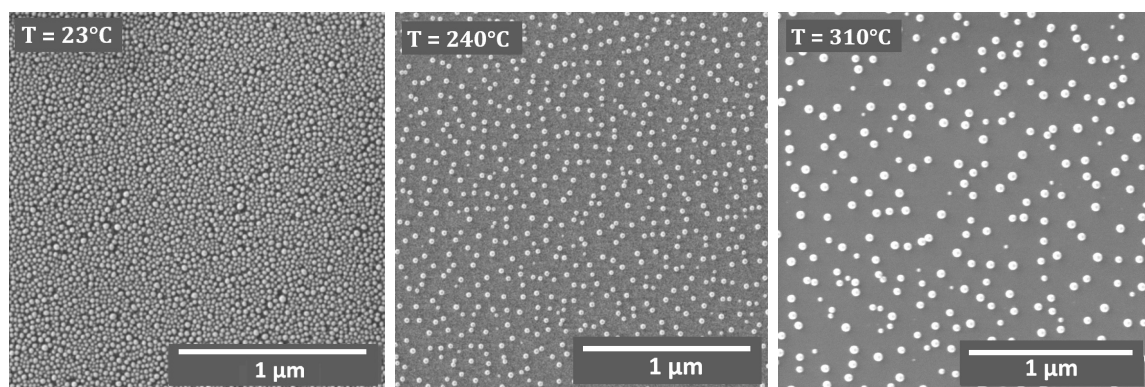
Motivací pro depozici GaN přímo na substrát bez SiO_2 je potenciální využitelnost v následných aplikacích. V takovém případě je GaN struktura umístěna přímo na křemíkovém polovodiči, kdežto oxidová vrstva má charakter izolantu a není tak vytvořen vodivý kontakt. Výsledky depozic provedených na takto upravené Si substráty však ne-

byly uspokojivé, protože v důsledku leptání v kyselině HF bylo značné riziko leptání struktur, v případě žíhání to zase byl značně pokřivený povrch. Proto bylo v dalších experimentech deponováno na substráty, které byly pokryty nativní oxidovou vrstvou. Příprava vzorků tak byla snadnější a výsledek byl méně závislý na chybách v technologii přípravy vzorku. Od následného leptání a žíhání vzorků bylo tedy v průběhu experimentů upuštěno, přestože je to téma, které by bylo zajímavé více prostudovat.

Depozice Ga

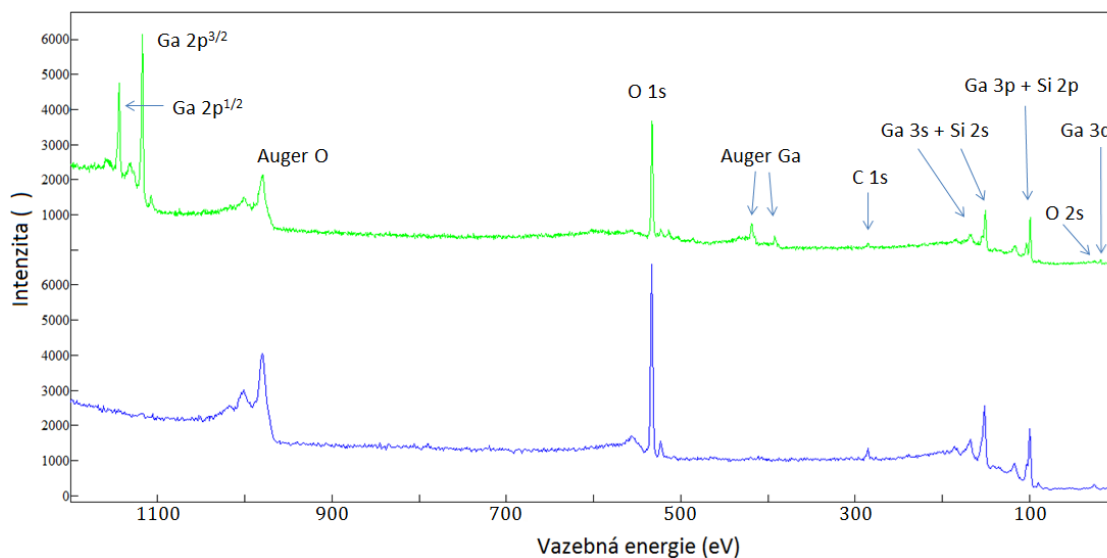
Pro pochopení mechanismů růstu GaN vrstev bylo rozhodnuto nejprve začít s ověřením mechanismu růstu samotného gallia na Si substrátu. Děje na povrchu vzorku jsou pak výrazně jednodušší, protože se v nich neuplatňuje vliv bombardování energetickými dusíkovými ionty.

V úvodních experimentech byly provedeny depozice Ga na vzorky za různých teplot, protože s rostoucí teplotou se zvyšuje difúzní délka částic na povrchu substrátu (vztah 2.3 pro výpočet difúzní délky na str. 12). Pro definovaný růst Ga struktur daných velikostí bylo využito výsledků práce [12], která se zabývala studiem shlukování Ga struktur pro různé teploty a doby depozice. Deponované vrstvy byly následně analyzovány na SEM. Na obrázku 5.8 jsou vzorky s vrstvou Ga deponovanou rychlostí 0,3 ML/min po dobu 60 minut. Teploty vzorků byly postupně 23 °C, 240 °C a 310 °C. Je vidět, že s rostoucí teplotou dochází k formování galliových oválných struktur, přičemž dochází ke zvětšování jejich vzájemných rozestupů, což je v souladu se vztahem pro difúzní délku. Tyto oválné struktury budou dále v textu označovány jako kuličky, případně jako koule, přestože tvar koule nemají [13].



Obrázek 5.8: Ga kuličky deponované na Si substrátech za různých depozičních teplot: vlevo pokojová teplota, uprostřed teplota 240 °C a vpravo teplota vzorku 310 °C.

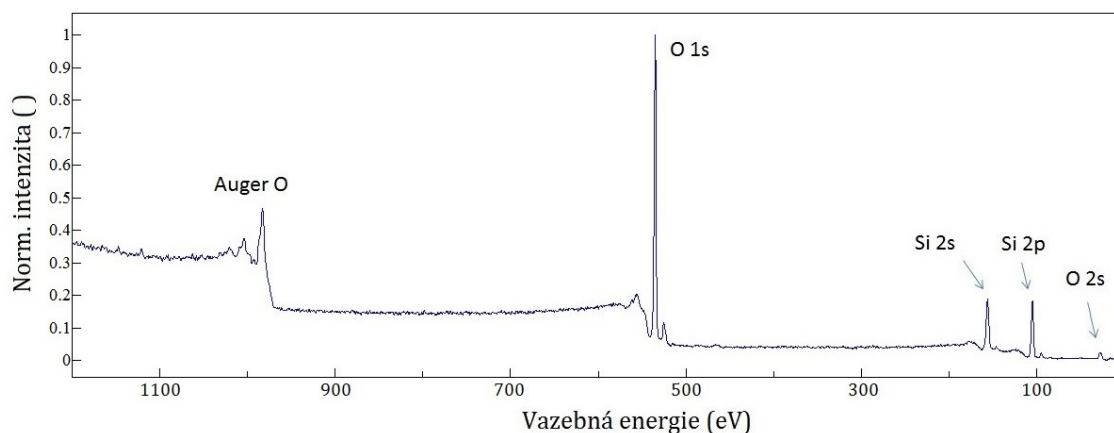
Pro ověření přítomnosti Ga na vzorku po depozici byla provedena analýza metodou XPS. Nejprve byl analyzován křemíkový vzorek po vložení do UHV aparatury pro zjištění přítomnosti SiO₂ a jiných prvků, případně nečistot (viz obr. 5.9 dole). V dalším kroku byl analyzován vzorek po hodinové depozici Ga, viz obrázek 5.9 nahoře.



Obrázek 5.9: Porovnání přehledových spekter vzorku před depozicí Ga (modré spektrum) a po depozici Ga (zelené spektrum).

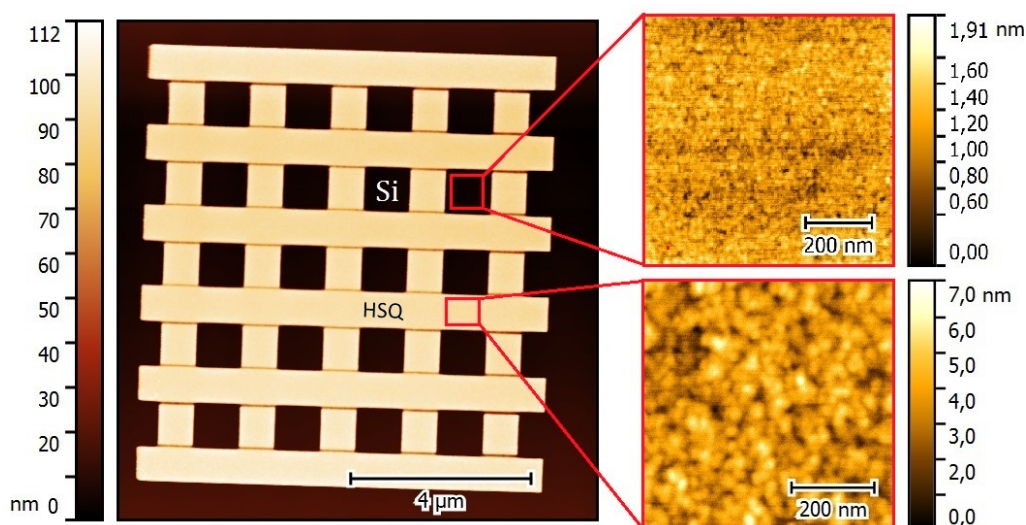
Přítomnost Ga se v získaných spektrech projeví výskytem příslušných píků. Konkrétně jde o fotoelektronové píky $\text{Ga } 2p^{1/2}$, $\text{Ga } 2p^{3/2}$, které mají velkou intenzitu a slabé píky $\text{Ga } 3s, 3p, 3d$. Ve spektru jsou rovněž přítomny Augerovy píky gallia, které nejsou v laboratoři na ÚFI doposud vyhodnocovány. Pro kvantitativní analýzu je důležitý pík $\text{Ga } 2p^{3/2}$, který je zpravidla dostatečně intenzivní a lze z něj vyčíst podíl chemických vazeb $\text{Ga}-\text{Ga}$ vůči $\text{Ga}-\text{N}$.

Při depozici na strukturované křemíkové substráty jsou vzorky pokryty malými oblastmi vytvořenými z rezistu HSQ. Z toho důvodu byl rovněž změřen vzorek pokrytý přibližně 120 nm tlustou vrstvou nevyvolaného rezistu. Výsledné spektrum (viz obr. 5.10) je téměř totožné se spektrem čistého křemíkového substrátu. Důvodem je přítomnost stejných chemických prvků (Si, O) jednak u použitého elektronového rezistu, jednak u Si substrátu pokrytého oxidovou vrstvou SiO_2 .



Obrázek 5.10: XPS spektrum křemíkového substrátu pokrytého rezistem HSQ.

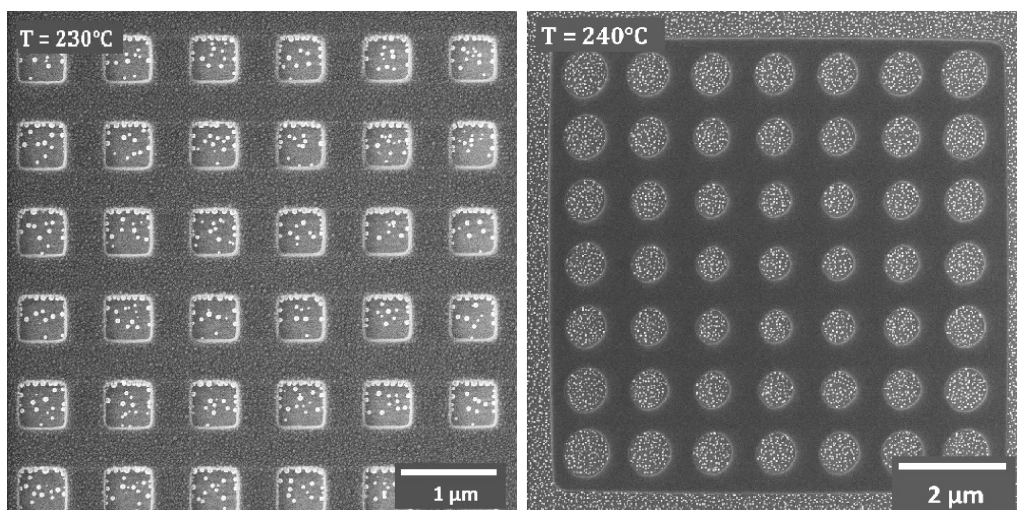
V průběhu depozice dochází k dopadu částic na povrch substrátu a zároveň i rezistu, na kterých se růst GaN liší. Po změření topografie HSQ struktury byla zjištěna drsnost povrchu 0,7 nm (ve shodě s [65]), což je přibližně třikrát větší hodnota, než je tomu u povrchu okolního křemíkového substrátu s nativní oxidovou vrstvou (viz tabulka 5.1). Výsledné AFM měření je na obr. 5.11, kde je zobrazena celá HSQ struktura na vzorku, který byl v UHV zahřátý na teplotu 300 °C. Změřená výška rezistu po zahřátí je přibližně 110 nm. Na obrázku 5.11 vpravo jsou detaily povrchu křemíkového substrátu (nahore) a povrchu rezistu (dole). Povrch rezistu je tedy znatelně drsnější než povrch křemíkového substrátu.



Obrázek 5.11: Typická litografická struktura na vzorku, který byl zahřátý na teplotu 300 °C. Vpravo jsou detaily povrchu Si substrátu (nahore) a rezistu HSQ (dole).

Na takto strukturované vzorky byla provedena série testovacích depozic Ga. Na obrázku 5.12 vlevo jsou zobrazeny 400 nm široká okénka v masce z HSQ rezistu. Vzorek byl deponován rychlostí 0,5 ML/min po dobu 60 minut při teplotě vzorku 230 °C. Z obrázku je patrné, že na povrchu substrátu docházelo k formování kuliček, avšak nespojovaly se ve větší celky a navíc znatelně ulpívaly i na povrchu rezistu. Rozestup kuliček na povrchu substrátu byl přibližně 100 nm. Přestože byla depoziční teplota nízká pro formování větších kuliček, je vidět, že docházelo k jejich ulpívání na horní hraně oken, což je dáno polohou efúzní cely v depoziční komoře (viz obr. 5.3).

Při úvodních experimentech byl rovněž optimalizován proces přípravy litografických struktur. Na obrázku 5.12 vpravo je zobrazena HSQ struktura na vzorku, přičemž je zcela zřejmé, že vytvořená maska nemá očekávaný čtvercový vzhled. Při elektronové litografii byl elektronový rezist zřejmě exponován rozostřeným elektronovým svazkem. Příčinou mohla také být nevhodně zvolená expoziční dávka, která přispěla k proximity efektu. V dalších fázích přípravy struktur byl vliv těchto nedokonalostí minimalizován opakováním zaostřováním na povrch rezistu při posuvu vzorku v průběhu litografie. Tento



Obrázek 5.12: HSQ struktury na vzorcích, na které bylo deponované Ga při teplotách 230 °C resp. 240 °C.

vzorek byl deponován rychlostí 0,4 ML/min po dobu 60 minut při teplotě vzorku 240 °C. Rozestup Ga kuliček je opět přibližně 100 nm.

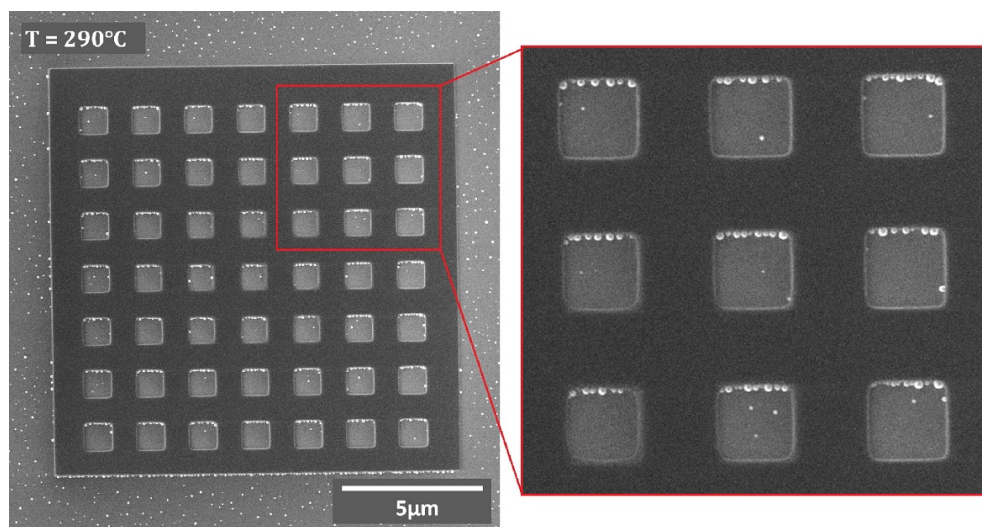
U vzorků deponovaných za teploty 240 °C a vyšší nebyla metodou SEM pozorována tvorba Ga struktur na povrchu rezistu, přestože podle tabulky 5.1 má rezist drsnější povrch než Si substrát. Pravděpodobným vysvětlením může být vyšší povrchová difúze deponovaných částic, které se na povrchu rezistu neudrží.

Obrázek 5.13 zobrazuje strukturu o velikosti oken 1000 nm na vzorku, který byl deponován rychlostí 0,4 ML/min po dobu 100 minut při teplotě 290 °C. Téměř všechno Ga bylo shromážděno ve formě kuliček u horní hraně oken. Celé okénko tak zůstalo až na výjimky prázdné. Stejně tak podél spodní hrany celé lit. struktury byla zformována řada Ga kuliček. Difúzní délka Ga částic na tomto vzorku tedy byla podstatně větší, než tomu bylo u předchozích vzorků. Na základě velikosti rozestupu kuliček mimo strukturu byla difúzní délka odhadnuta přibližně na 500 nm.

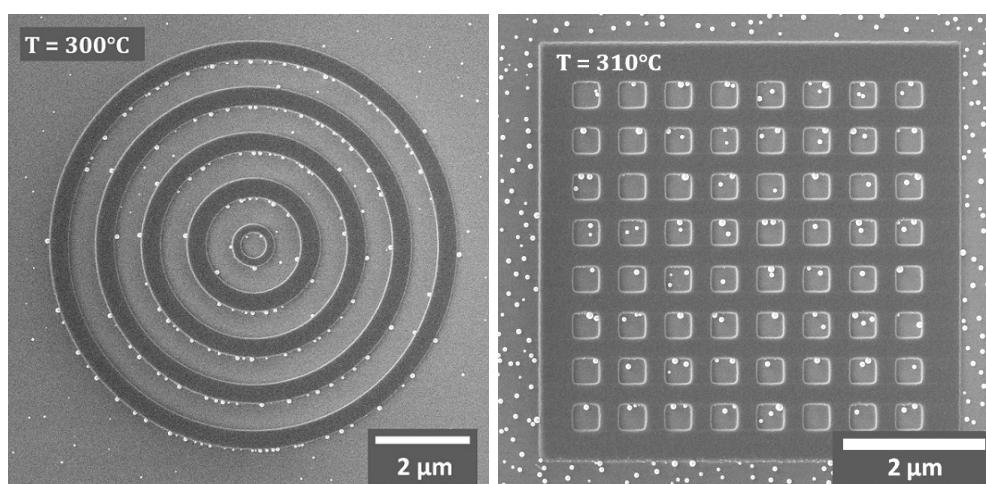
Následovaly dva vzorky deponované za teploty 300 °C a 310 °C. V prvním případě (viz obr. 5.14 vlevo) docházelo ke shlukování Ga kuliček u hran struktur a v nejbližším okolí masky byl výskyt Ga minimální. Při depozici za teploty 310 °C docházelo k obsazení okének o délce hrany 400 nm žádnou kuličkou až třemi Ga kuličkami (viz obr. 5.14 vpravo). Depoziční teplota 300 °C byla tedy stanovena jako minimální teplota, při které Ga kuličky vykazují náznak selektivního umístění v okolí HSQ struktur.

Depozice GaN

Podobně jako přítomnost oxidové vrstvy na substrátu se projeví dvojitým píkem Si 2p, je při výskytu vazeb Si–N pozorován pík o vazebné energii 102 eV. Přítomnost gallia se v této oblasti projevuje výskytem píku Ga 3p, který má velikost vazebné energie 107 eV [99]. Při



Obrázek 5.13: HSQ maticová maska s okénky o délce stran 1000 nm, vpravo je detail okének s Ga kuličkami umístěnými u horních hran okének.



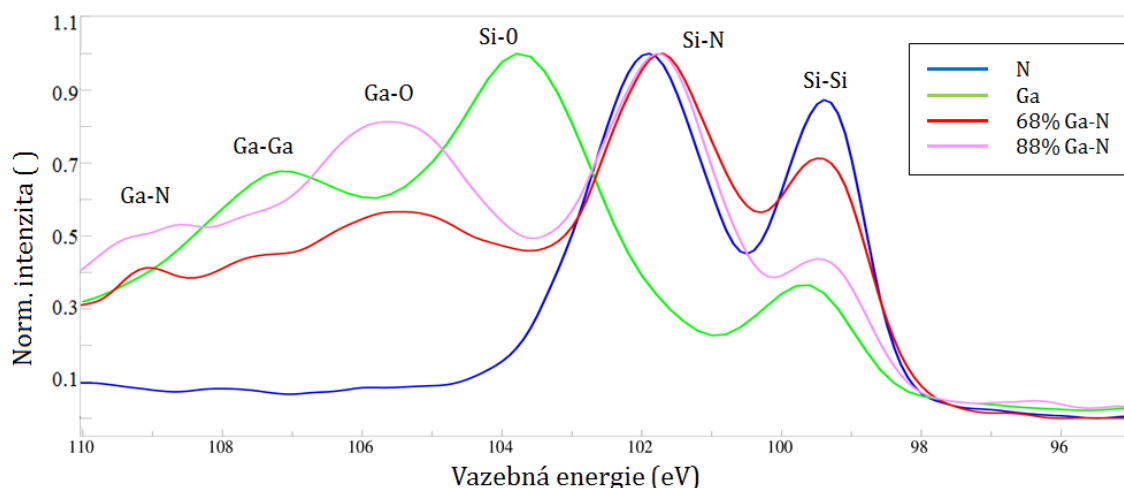
Obrázek 5.14: Vzorky s Ga kuličkami deponované při teplotách 300 °C resp. 310 °C. Tvar některých litografických struktur byly inspirován prací [20].

výskytu polovodičové vazby Ga–N dochází k posunu píku k vyšším hodnotám vazebných energií (obdobně jako u Ga 2p).

Nejprve byl analyzován vzorek, který byl pouze nitridován po dobu 30 minut při teplotě 270 °C. Výsledkem byl výskyt druhého píku o velikosti vazebné energie 101,9 eV, který příslušel vazbě křemíku s dusíkem (viz modrá křivka na obr. 5.15).

Dále byl analyzován vzorek, na který bylo deponováno Ga po dobu 60 minut za teploty 320 °C. Výskyt Ga se projevil v píku o vazebné energii 107 eV. Tento vzorek je v obr. 5.15 zobrazen zelenou barvou.

Následovaly dva vzorky, které byly deponovány při teplotách 280 °C s různou dobou nitridace. Na první vzorek bylo deponováno Ga po dobu 60 minut, přičemž následo-

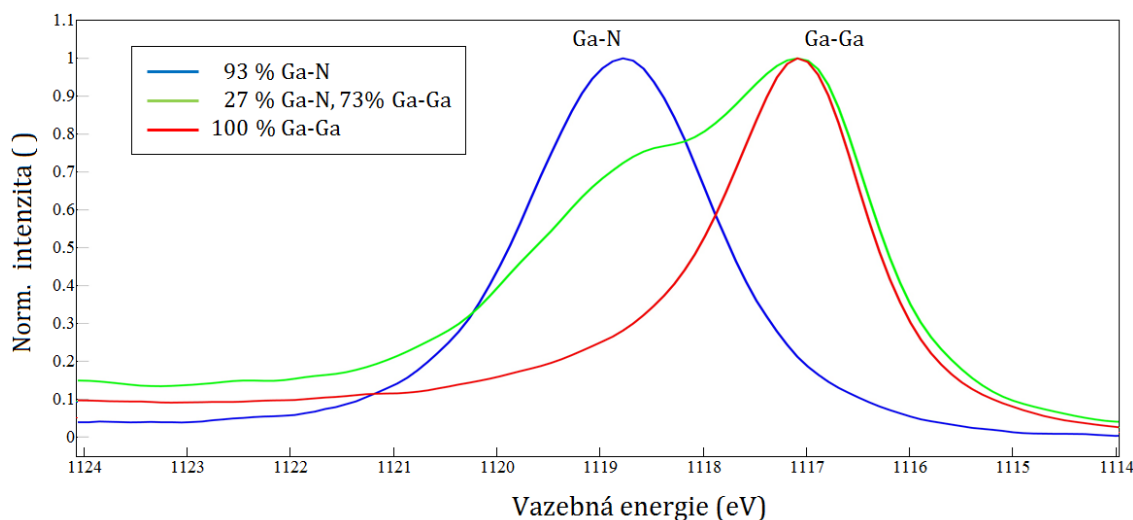


Obrázek 5.15: Porovnání okolí píku Si 2p při různých depozičních experimentech deposice GaN. Modrá křivka odpovídá pouze nitridovanému vzorku, zelená křivka zobrazuje vzorek s naneseným Ga, červená a růžová křivka znázorňují vzorky s GaN vrstvami o nižším resp. vyšším poměru Ga–N vazeb.

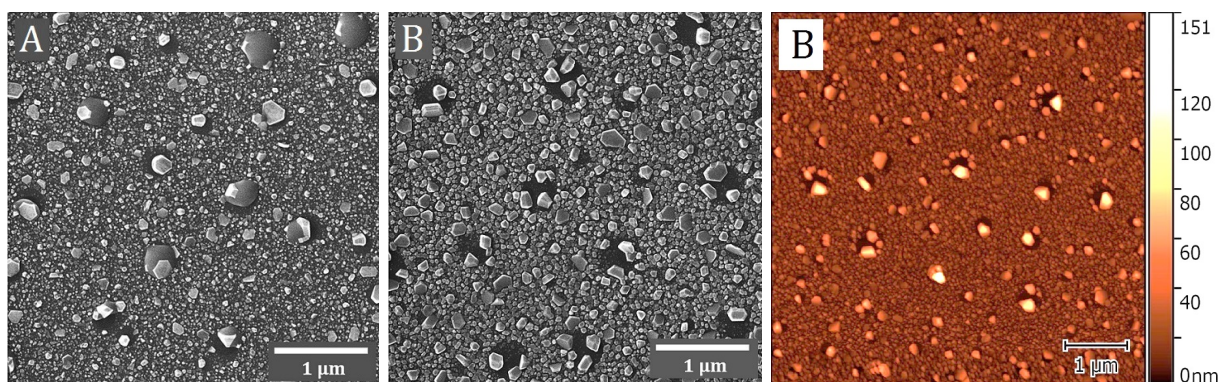
vala deposice dusíku o celkové době 30 minut. Výsledná GaN vrstva obsahovala 68 % Ga–N vazeb. Na druhý vzorek bylo deponováno Ga po dobu 70 minut a stejnou dobu byl nitridován. Takto vytvořená vrstva vykazovala 88 % Ga–N vazeb. Těmto vzorkům odpovídá červená resp. růžová křivka v obr. 5.15. Tato spektra vykazují ještě pík na hodnotě 105,6 eV, který pravděpodobně odpovídá vazbě Ga–O [103]. Určení přesných poměrů vazeb Ga–Ga vůči Ga–N ve vzorku bylo prováděno vhodnou matematickou metodou, tzv. *fitováním*. K vykreslení naměřených spekter a k fitování vybraných píků bylo využito programů XI SDP v4.0 [99] a Unifit 2013 [104].

Analýzou vzorků s vrstvami Ga/GaN a fitováním píku Ga 2p^{3/2} bylo zjištěno, že vazbě Ga–Ga náleží vazebná energie 1117,1 eV. Vazbě Ga–N pak odpovídá energie o velikosti 1118,8 eV. Tyto naměřené hodnoty jsou v souladu s hodnotami v literatuře (např. v [105]). Na obrázku 5.16 jsou porovnány píky Ga 2p^{3/2} náležící vzorkům s různou dobou nitridace Ga vrstvy.

Provedené deposice GaN probíhaly pulzně (sekvenčně), což znamená, že bylo nejdříve na vzorek deponováno gallium a následně proběhla nitridace vytvořené vrstvy. Poté byl proces dvakrát či vícekrát opakován z důvodu důkladnější postupné nitridace Ga kuliček. Z těchto testovacích deposic byly zjištěny potřebné poměry doby deposice Ga a N, které byly s menšími změnami používány u následných deposic GaN. Pro lepší přehlednost popisovaných experimentů, budou vzorky postupně označovány písmeny (viz tabulka 5.2 na straně 53), kromě vzorku A, který neobsahoval HSQ struktury. Výsledky testovacích deposic GaN pomohly v dalších postupech při deposici GaN na strukturované substráty. Všechny deposice Ga probíhaly rychlostí 0,4 ML/min.



Obrázek 5.16: Detaily XPS spekter píků $\text{Ga } 2p^{3/2}$ patřící různě znitridovaným Ga vrstvám. Červená křivka odpovídá 100 % vazbě Ga–Ga, zelená křivka odpovídá částečnému znitridování a modrá křivka odpovídá 93 % podílu vazby Ga–N.

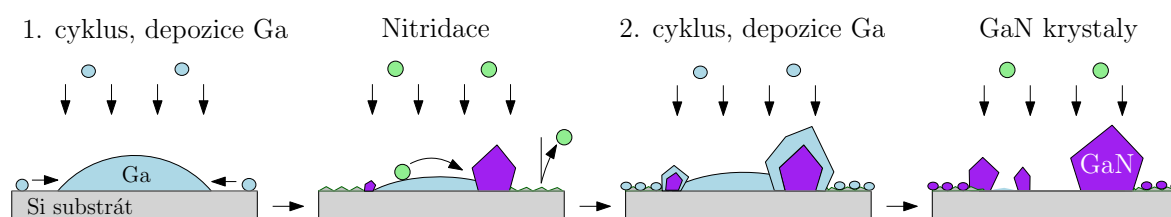


Obrázek 5.17: Morfologie povrchu vzorků A a B pokryté GaN vrstvami zobrazené v SEM, vpravo je AFM topografie vzorku B.

Prvním experimentem (obr. 5.17 A) byla depozice GaN o dvou cyklech za teploty 320 °C. Gallium bylo deponováno celkem 80 minut, nitridováno bylo 52 minut. Vzorek byl pokryt velkými, částečně nitridovanými Ga koulemi a menšími GaN krystalky. Výskyt hustěji rozmístěných drobných krystalků byl pravděpodobně způsoben poškozením a nitridací povrchu při dopadu dusíkových iontů. Tím došlo k vytvoření velkého množství nukleačních míst, ve kterých byly při dalším cyklu depozice Ga vytvořeny kuličky, který byly při následné nitridaci snadno zkrystalizovány.

Na obrázku 5.18 je zobrazeno schéma předpokládaného růstu GaN krystalů z galliových koulí při dvou a více cyklech. V prvním cyklu je na povrch substrátu deponováno Ga, které se v závislosti na teplotě shlukuje v koule o průměru řádově stovek nm. Následuje proces nitridace, který způsobí vznik krystalů GaN. K tomu dochází na rozhraní substrátu a koule, kde je tloušťka vrstvy Ga tenká a krystal tak následně ulpí na sub-

strátu. Po dopadu dusíkových iontů dojde rovněž ke "zdrsnění" povrchu substrátu. Na těchto místech dojde při druhém cyklu depozice gallia k ulpění Ga částic, které jsou po následné nitridaci příčinou růstu menších GaN krystalků. Zároveň dojde ke zvětšení již přítomného velkého krystalu a případnému vytvoření dalších. Zajímavým pozorováním je přítomnost tmavých oblastí v okolí velkých krystalů na vzorku. Je způsoben zakrytím části povrchu atomy gallia, které zabrání nitridaci křemíku. V dalších cyklech depozice tyto oblasti zůstávají neznitridované a nepoškozené ionty. To se na tomto místě projeví delší difúzní délkou a dalším růstem velkého krystalu gallia.



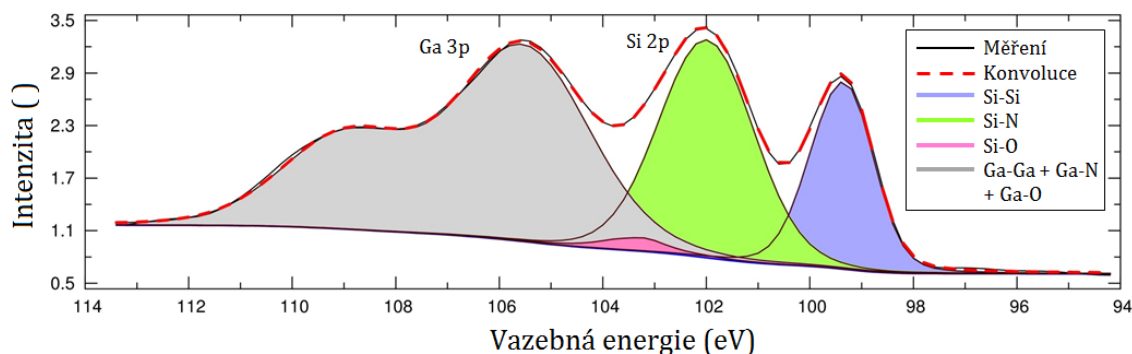
Obrázek 5.18: Schéma pravděpodobného průběhu tvorby GaN krystalů z Ga koulí vzniklých při dvou cyklech depozice Ga a následné nitridace.

Drsnost povrchu znitridovaného křemíkového substrátu nebyla na AFM změřena z důvodu poruchy extrakční elektrody iontového děla v průběhu posledních experimentů. Ze studie [106] byla zjištěna drsnost povrchu Si po bombardu dusíkovými ionty o energii 20 eV jako $R_{q,Si_xN_y}=1,1$ nm pro 100 nm tenkou vrstvu Si_xN_y . To je zhruba pětikrát vyšší drsnost, než vykazuje námi naměřený povrch SiO_2 , což se shoduje s pozorováním. Pro minimalizaci vzniku malých krystalků GaN byla navržena metodika postupného zvyšování teploty vzorku (tím i difúzní délky) při každém cyklu depozice.

Vzorek A byl také analyzován metodou XPS⁵, na obrázku 5.19 jsou zobrazeny píky Si 2p a Ga 3p. Ze spektra je možné vyčíst přítomnost vazeb Si–Si dané substrátem, Si–O dané oxidovou vrstvou a vazeb Si–N způsobené nitridací. Z píky Ga 3p lze vyčíst podíl vazeb Ga–Ga a Ga–N, ze kterých je možné určit i jejich poměrné zastoupení na povrchu. Vzorek obsahoval relativně velké množství vazeb Ga–Ga, což je ve shodě s obrázkem 5.17 A. Důvodem byla pravděpodobně větší vzdálenost analyzovaných struktur od středu dusíkové stopy a vzorku.

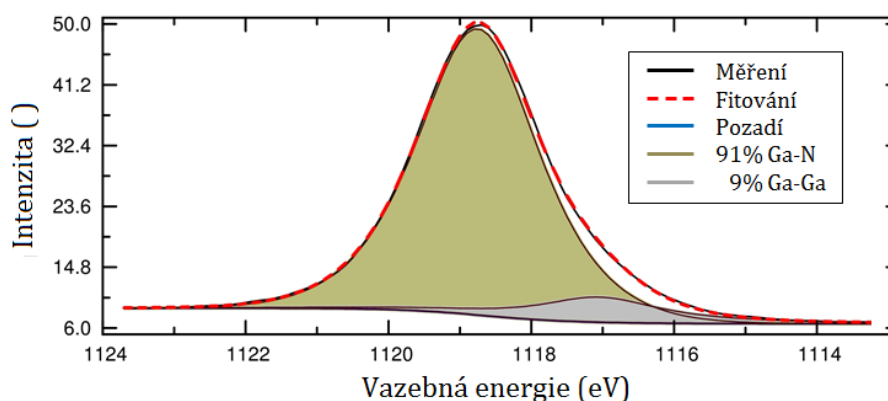
Následovala depozice na vzorek B (obr. 5.17 B), kdy bylo deponováno ve třech cyklech postupně při teplotách 300, 320 a 340 °C. Gallium bylo deponováno po celkovou dobu 90 minut, dusík pak 60 minut. Vzorek byl pokryt neznitridovými oblastmi, které dříve náležely Ga koulím. Ty sloužily jako zdroj gallia pro růst GaN krystalů. Na těchto místech byly zpravidla umístěny jeden až dva větší krystaly a několik menších krystalů. Také při tomto experimentu byl povrch vzorku hustě posetý drobnými krystalky pocházejícími z druhého a třetího cyklu.

⁵Spektrum bylo nabitováno s pomocí Ing. Josefa Polčáka, Ph.D.



Obrázek 5.19: XPS spektrum vzorku A, zobrazeny jsou píky Si 2p a Ga 3p.

Vzorek B byl dále analyzován z hlediska relativního množství Ga–N vazeb. Spektrum měřeného a fitovaného píku je na obr. 5.20. Vzorek v měřené oblasti jednoznačně vykazoval přítomnost GaN. Všechny následující vzorky vykazovaly obdobný poměr vazeb Ga–Ga a Ga–N, což potvrzovalo i pozorování v SEM (absence kulových galliových struktur).

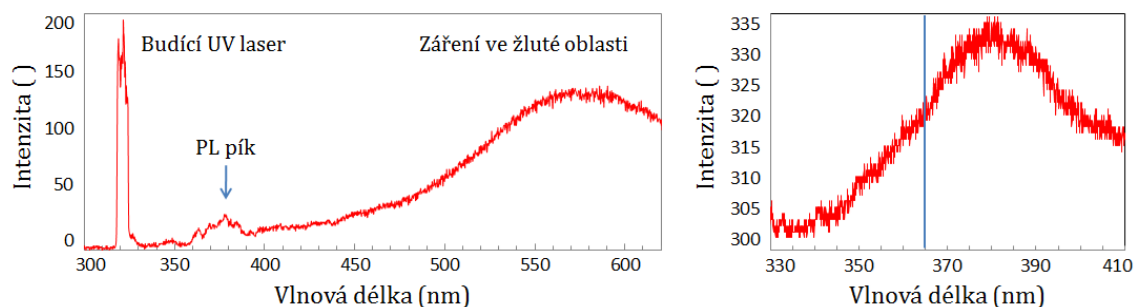


Obrázek 5.20: Fitovaný pík $\text{Ga } 2p^{3/2}$, měřený na vzorku B. Vzorek vykazoval vysoký podíl Ga–N vazeb.

Důležitou charakteristikou GaN vrstev je luminiscenční spektrum. V experimentech prováděných dříve na ÚFI se nedařilo fotoluminiscenční odezvu naměřit. Z literatury je známo, že odezva silně závisí na kvalitě epitaxní vrstvy, množství defektů a nečistot ve vrstvě. Snahou bylo naměření odezvy na vytvořených krystalech, což je složitější z důvodu nedostatečně přesného zaostření a zaměření na poměrně malé krystaly na vzorku.

Připravený vzorek B byl pokryt dostatečně velkými GaN krystaly pro vybuzení fotoluminiscenčního záření. Šířce pásu zakázaných energií u GaN (3,39 eV) odpovídá UV záření o vlnové délce 365 nm. Na obrázku 5.21 je zobrazeno získané PL spektrum. Vlevo je široké spektrum, kde je patrný pík budícího UV laseru (325 nm) a pík odpovídající zakázanému pásu GaN. Směrem k větším vlnovým délkám se nachází záření ve žluté oblasti, které je způsobené nečistotami a krystalickými vadami. Široké spektrum bylo nedopatřením změřeno s nevhodným filtrem v optice PL systému, což se projevilo v rozštěpení píku. Na obrázku 5.21 vpravo je detail pozorovaného fotoluminiscenčního píku, který má maximum

na hodnotě 380 nm. Tyto posuvy jsou rovněž způsobeny přítomností nečistot a zejména pak polykrystalickým růstem GaN na Si substrátu.



Obrázek 5.21: Fotoluminiscenční spektra vzorku C. Vlevo je celkové spektrum, s píky budícího laseru, UV a žlutého píku. Vpravo je detail UV píku patřící GaN. Modře je naznačená poloha odpovídající epitaxní vrstvě GaN.

Fotoluminiscenční spektrum bylo získáno pouze při jednom měření. Vhodnou optimalizací zařízení a filtrů lze očekávat výraznější luminiscenční záření vytvořených vzorků.

5.4. Selektivní růst GaN

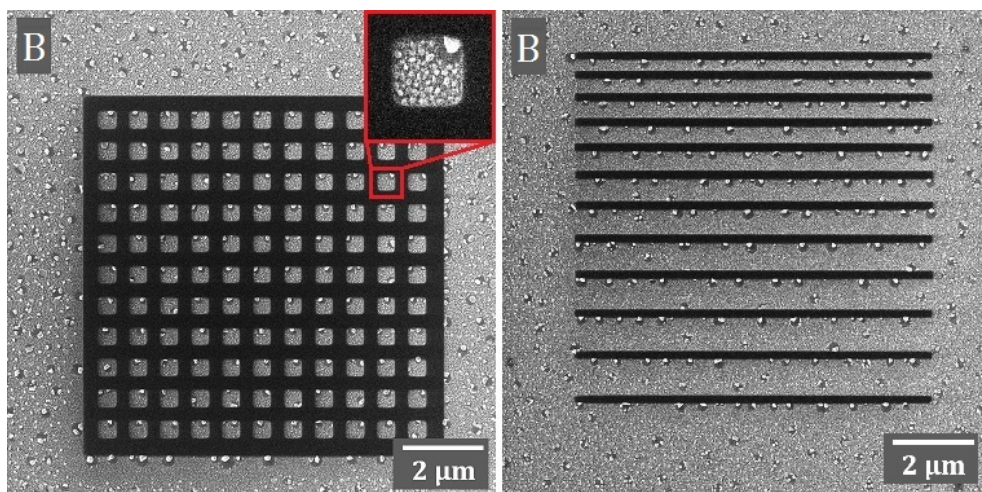
Na začátku této sekce jsou popisované experimenty depozic GaN pro přehlednost shrnuty v tabulce 5.2. Experimentů bylo v rámci experimentální práce provedeno mnohem více, popsány jsou jen vybrané vzorky s vhodně zvolenými depozičními parametry. Každý vzorek obsahoval více než 200 litografických struktur různých tvarů a velikostí, na které byly deponovány tenké vrstvy GaN, což vedlo k utvoření větších či menších GaN krystalů.

Vzorek	Poč. cyklů	Doba jednoho cyklu		Teplota vzorku (°C)
		Ga (min.)	N (min.)	
B	3	30	20	300, 320, 340
C	3	33	23	300, 330, 360
D	3	35	23	340, 350, 360
E	3	33	23	360, 370, 380

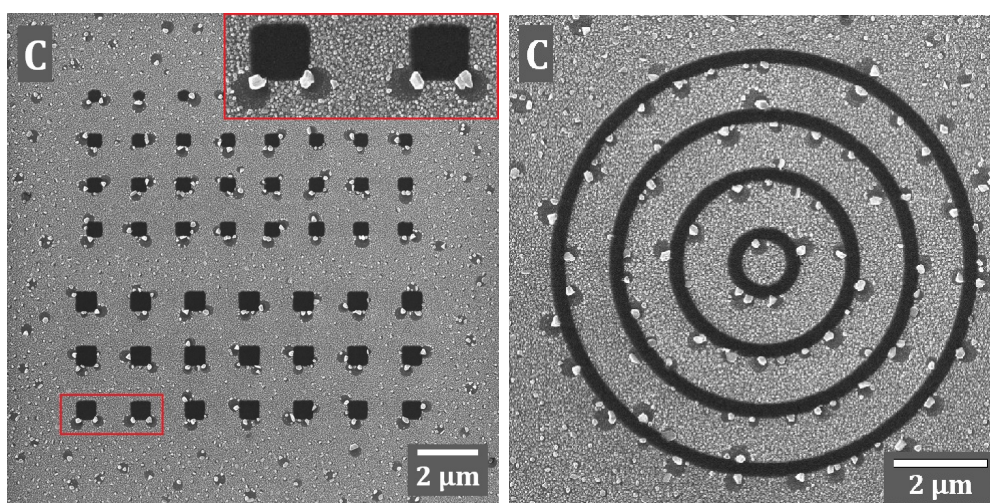
Tabulka 5.2: Shrnutí experimentů selektivního růstu GaN vrstev.

První selektivní růst GaN byl zkoumán na vzorku B. Výsledek depozice je znázorněn na dvou typech struktur zobrazených na obrázku 5.22. Vlevo je matice o délce hrany oken 600 nm. Každé okno je vyplněno právě jedním dominantním krystalem a malými drobnými krystalky. Při prvním depozičním cyklu byla difúzní délka galliových atomů dostatečně velká, aby došlo k jejich shromáždění v jednom místě okénka. Vytvořené krystaly měly velikost okolo 200 nm a byly zpravidla umístěny u hrany či v rohu okének. Na stejném obrázku vpravo jsou zobrazeny úsečky, které jsou od sebe postupně vzdáleny 400, 500,

600, až 1400 nm. Vzdálené okolí HSQ struktur je pokryto velkým množstvím malých GaN krystalků a ke tvorbě větších krystalů docházelo hlavně v jejich bezprostřední blízkosti.



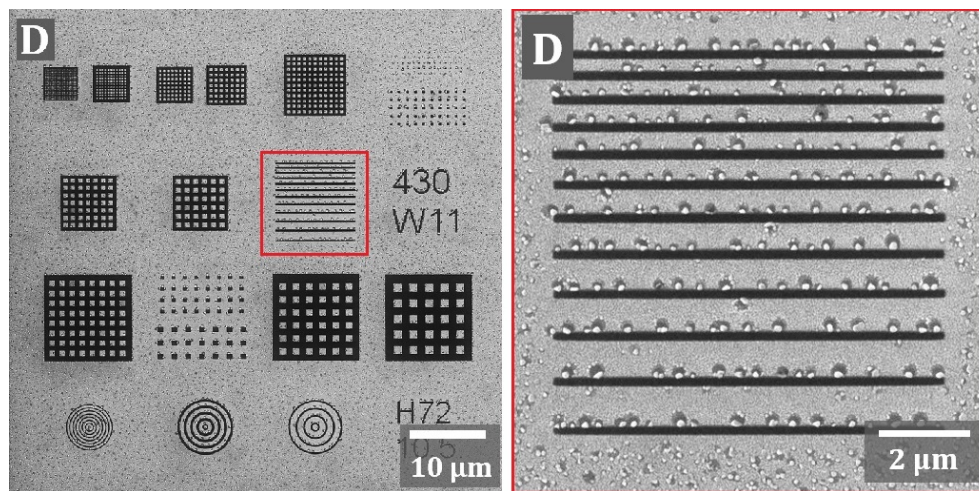
Obrázek 5.22: HSQ struktury na vzorku B se selektivně rostlými krystaly GaN ve čtvercích s okénky vlevo. Vpravo pak GaN krystaly uchycené k úsečkám.



Obrázek 5.23: Vzorek C: vlevo dva až tři krystaly umístěné poblíž HSQ čtverců, vpravo větší krystaly uchycené u struktur ve tvaru různě velkých mezikruží.

Na základě předpokladu, že zvýšení teploty omezí vznik drobných krystalů následovala depozice při teplotách postupně 300, 330 a 360 °C, viz vzorek C na obr. 5.23. Na levém obrázku jsou tmavé čtverce, které představují oblasti HSQ rezistu (čtverce nahoře mají délku strany 600 nm, čtverce dole pak 800 nm. K těmto čtvercům ulpěly většinou dvě až tři Ga koule, ze kterých postupně vznikly velké krystaly o velikosti 200 nm. Vpravo jsou zobrazeny kružnice, ke kterým byly přichyceny krystaly o velikosti 200 nm. Při první depozici byly všechny galliové atomy a molekuly spojeny v koule u krajů kružnic, v mezikružích se tak nenacházel žádný větší krystal. V nejbližším okolí všech dominantních

krystalů je zřetelně vidět oblast, kde byla v prvním cyklu depozice Ga koule umístěna. V jejich okolí je pak stále velké množství malých krystalků vzniklých v dalších cyklech depozice. Detail okolí je zvětšen na obrázku obr. 5.25.

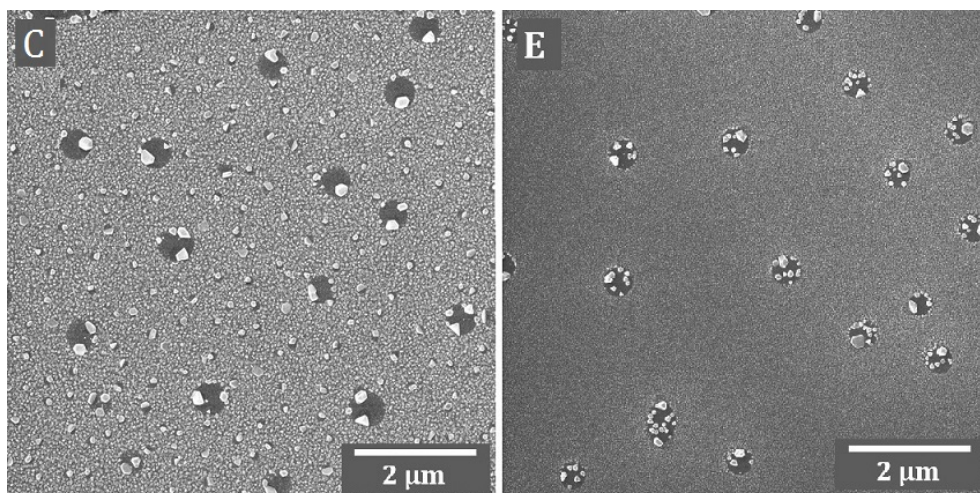


Obrázek 5.24: Vzorek D: HSQ struktury se selektivně vyrostlými krystaly GaN.

U dalšího vzorku D byla zvýšena teplota prvních dvou cyklů depozice (postupně 340, 350 a 360 °C). Výsledný růst GaN se však příliš nelišil od předchozích dvou vzorků. Výskyt drobných krystalků mezi většími krystaly byl totožný. Na obrázku 5.23 vlevo je zobrazena celá skupina vytvářených litografických HSQ struktur pokrytá vrstvou GaN. Vpravo je zobrazen detail celé skupiny v podobě struktur o tvaru úseček, ke kterým jsou opět přichyceny všechny velké krystaly.

Poslední uvedený experiment na vzorku E byl nejúspěšnější z hlediska selektivity růstu GaN krystalů. Teplota při depozici o třech cyklech byla postupně 360, 370 a 380 °C. Výskyt drobných krystalků mezi pozůstatky Ga koulí byl ze všech provedených experimentů nejmenší, ovšem nebyl zcela potlačen. Porovnání typických oblastí tohoto vzorku se vzorkem C je na obr. 5.25. Zvýšením teploty došlo ke zvýšení difúzních délek deponovaných částic gallia v dalších cyklech natolik, že v nukleačních centrech vzniklých při nitridaci nedocházelo k tak jejich výraznému ulpívání a tvorbě drobných krystalků, jako je tomu u předchozích vzorků. Difúzní délka deponovaných částic byla odhadnuta na 2 μm pro první cyklus depozice Ga při teplotě 360 °C.

Ukázky selektivního růstu GaN krystalů na vzorku E jsou na obrázku 5.26. Na obrázku 5.26 a jsou čtvercové struktury s detailem na obr. 5.26 b, stejné místo bylo zobrazeno i na AFM, viz obr. 5.26 c. Ke čtvercům byly obvykle přichyceny GaN krystaly o rozměrech 200 až 300 nm. Obrázek 5.26 d zobrazuje matici s okny o délce stran 700 nm, každý čtverec obsahoval pouze jeden dominantní krystal (viz detail 5.26 d). Na obrázku 5.26 f je zachycen AFM detail typického krystalu změřeného v okolí HSQ struktur. Je zřetelně vidět stopa původní Ga koule spolu s výraznými krystaly na jejím okraji.



Obrázek 5.25: Porovnání povrchu vzorků C a E. Vlevo výrazný výskyt malých krystalků, vpravo pak o poznání drobnější krystalky mezi dominantními GaN krystaly.

Výsledky depozice na vzorec E naznačily, že je možné dále zvyšovat teploty depozice při jednotlivých cyklech pro tvorbu větších GaN krystalů a minimalizaci přítomnosti drobných krystalků v okolí.

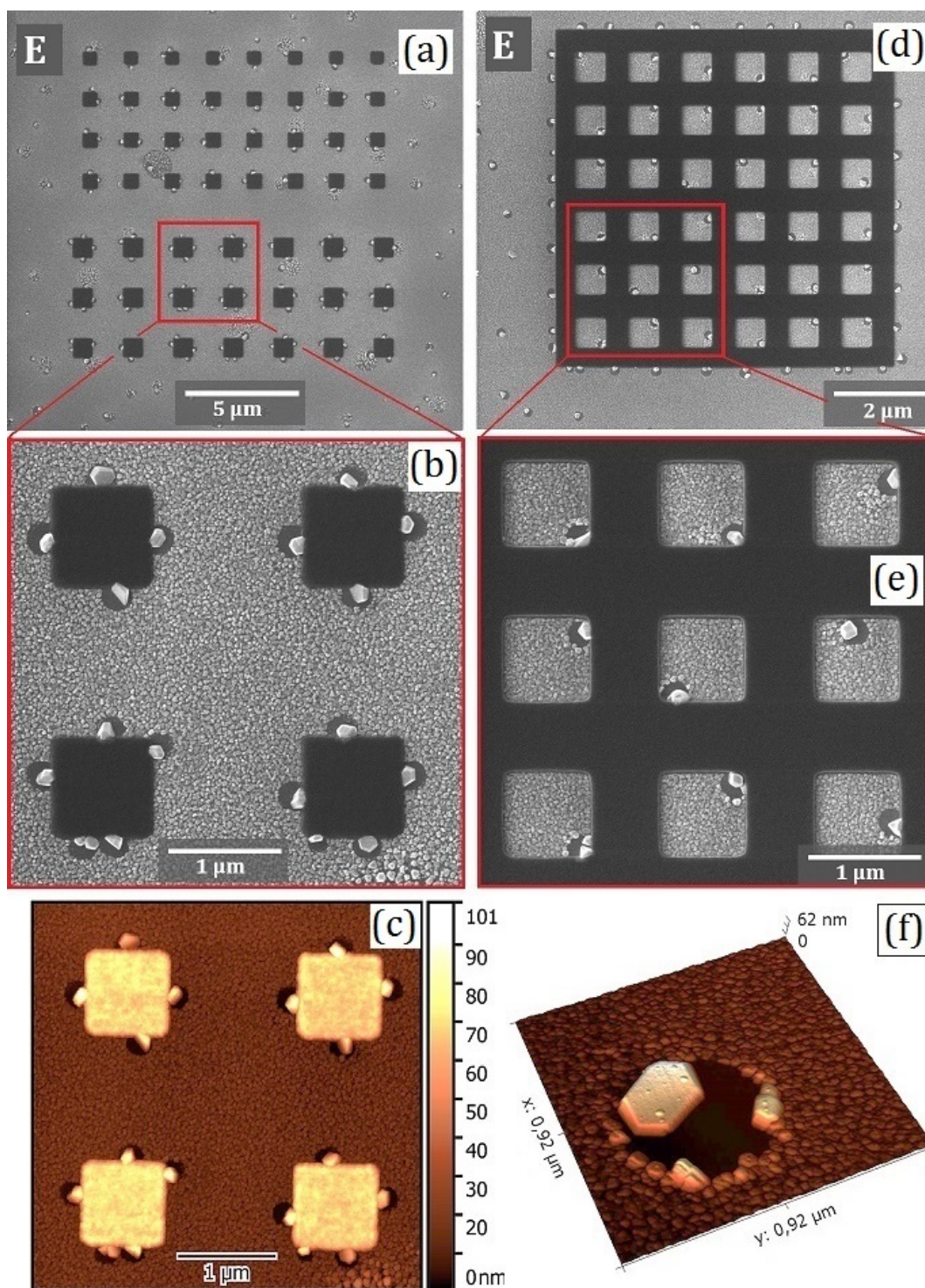
5.5. Shrnutí experimentů

Cílem prováděných experimentů bylo ověřit možnosti selektivního růstu GaN struktur na křemíkových substrátech strukturovaných rezistem HSQ pomocí elektronové litografie. Celkem bylo provedeno více než 40 depozic Ga/GaN tenkých vrstev. Průměrná doba jednoho experimentu včetně přípravy vzorku, následné depozice Ga/GaN a analýzy (SEM, XPS, AFM) se pohybovala okolo 8 hodin. Jednalo se tedy o časově náročné experimenty. Část z nich sloužila pouze pro hledání vhodných parametrů depoziční aparatury.

Nejprve byl laděn proces depozice galliových a posléze dusíkových částic na vzorek umístěný ve vakuové komoře UHV systému. Několik depozic bylo provedeno z důvodu nalezení správné polohy vzorku umístěného v manipulátoru. Při každém cyklu depozice musela být poloha vzorku měněna z důvodu rozdílných poloh efúzní cely a iontového děla.

Následoval problém určení požadované teploty vzorku při depozici, která je tolik relevantní pro výsledný selektivní růst deponovaných vrstev. Bylo však zjištěno, že teplota určená pomocí lineární extrapolace z hodnot žhavicích proudů je zavádějící a výsledky provedených depozic byly nahodilé a nekonzistentní. Proto bylo dále postupováno pomocí teplot naměřených pyrometrem.

Zjištěné parametry byly použity u následných depozic GaN struktur na vzorky nesoucí litografické masky. Důkladné analýzy deponovaných vzorků pomocí SEM a AFM následně vedly k postupným úpravám těchto parametrů, což vedlo k selektivnímu růstu GaN krystalů v oblastech vymezenými HSQ strukturami. Přítomnost deponovaných prvků



Obrázek 5.26: Vzorek E: a) čtvercové HSQ struktury s přichycenými krystaly GaN; snímky b) a c) znázorňují SEM resp. AFM detail čtvercových struktur s přichycenými GaN krystaly u hran čtverců. Snímek d) zachycuje okénka o stranách 700 nm v matici HSQ rezistu; na snímku e) je detail okének s krystaly. AFM snímek f) zobrazuje typický krystal na původním místě Ga koule včetně okolních drobných krystalků.

a zejména poměr vazeb Ga–Ga vůči Ga–N byly ověřovány *in situ* metodou XPS, což pomohlo k přibližnému určení celkových dob depozice gallia a dusíku. Pro kompletní vytvoření GaN struktur bylo při depozici gallia po dobu 30 minut nutno nitridovat dusíkovým svazkem přibližně 20 minut. Depoziční rychlost gallia byla 0,4 ML/min a hustota proudu ve středu dusíkového svazku byla přibližně $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Selektivní růst krystalů také závisel na teplotě vzorku při depozici, přičemž nejlepšího výsledku bylo dosaženo při depozici o třech cyklech s teplotami postupně 360, 370 a 380 °C. Při těchto podmínkách došlo k nejméně výraznému výskytu drobných krystalků rozmístěných po celém povrchu vzorku. Na základě jevů, které nastávají při nitridaci vzorku byla nastolena hypotéza vzniku dominantních krystalů vzniklých z Ga koulí spolu s menšími krystalky v okolí způsobené změnou povrchu substrátu.

Vybrané vzorky byly dále analyzovány metodou PL, které opět prokázala přítomnost GaN na povrchu vzorku. Míra selektivity vytvořených krystalů byla ověřována na SEM a AFM. Přestože dosažené výsledky vykazují požadovanou selektivitu, je zde stále značný prostor pro vylepšení procesu depozice a dosažení růstu osamocených GaN krystalů bez přítomnosti drobnějších krystalků.

V rámci přípravy experimentů se také vyskytovalo mnoho komplikací, které v průběhu práce narušily jejich chod. Jednalo se o různá selhání zařízení, jako je výpadek vysokonapěťových zdrojů, porucha AD/DA převodníku, či vyprázdnění zásobníku gallia v efúzní cele. Některé komplikace byly také způsobeny lidským faktorem, jako je špatné nastavení polohy manipulátoru v depoziční komoře či pád paletky se vzorkem v UHV systému, což znemožnilo její opětovné použití. Efúzní cela byla také po dobu tří týdnů vymontována pro jiné účely a po opětovné montáži do depoziční komory byly zcela změněny vhodné pozice manipulátoru pro depozici Ga.

V průběhu posledních experimentů došlo k probíjení extrakční elektrody iontového zdroje, což vedlo k poklesu napětí plovoucího potenciálu a tím k nefunkčnosti iontového děla. To z důvodu časové náročnosti opravy znemožnilo provést několik závěrečných experimentů a jiných měření pro potvrzení některých závěrů (např. měření drsnosti nitridovaných vzorků, další navýšení depozičních teplot, případně odklonění svazku za účelem separace neutrálních částic ve svazku). V důsledku složitosti depoziční aparatury a všech souvisejících procedur je riziko jakékoliv chyby poměrně vysoké, což často vedlo k nutnosti prováděný experiment opakovat. Mnohdy tak bylo přes vynaložené úsilí dosaženo rozporupných výsledků. To je také důvodem značného rozdílu mezi počtem skutečně provedených experimentů a počtem popisovaných experimentů v této diplomové práci.

Přes popisované obtíže při provádění experimentů byly nalezeny vhodné parametry depozice pro dosažení selektivního růstu a na základě pozorovaných výsledků experimentů byl vysvětlen pravděpodobný mechanismus růstu GaN krystalů. V popisovaných experimentech by bylo vhodné dále pokračovat, protože se nepodařilo zcela odstranit některé nežádoucí pozorované jevy.

Závěr

V předkládané diplomové práci byl studován růst GaN nanostruktur na křemíkových substrátech. Vzorky byly pokryty maskou vytvořenou z negativního rezistu typu HSQ, který byl strukturován pomocí elektronové litografie. Tenké vrstvy GaN byly na vzorky nanášeny metodou MBE s asistovaným svazkem iontů v UHV depozičním systému. Při vhodných změnách teplot došlo ke zvýšení difúzní délky deponovaného gallia na povrchu substrátu a tím k vytváření větších struktur s menší hustotou. K růstu GaN krystalů tak docházelo na energiově výhodných místech substrátu, mezi které patřila i místa daná litografickou maskou.

V úvodní části práce byly nejprve charakterizovány základní fyzikální a chemické vlastnosti polovodiče GaN, který je již přes 20 let velmi intenzivně zkoumán, což také vedlo k udělení Nobelovy ceny za fyziku pro rok 2014. Dále bylo popsáno možné uplatnění GaN v polovodičovém a optickém průmyslu včetně popisu využití v konkrétních aplikacích.

Práce dále obsahuje stručnou rešerši problematiky růstu GaN struktur, který je možné rozdělit na samouspořádaný a selektivní růst dle použitých metod přípravy a postupů při tvorbě GaN vrstvy. Výsledkem tak jsou GaN krystaly, nanodráty či jiné struktury.

Následně byla popsána problematika přípravy povrchu substrátu, na který je nanášen elektronový rezist. Masky je vytvořena pomocí ozáření rezistu elektronovým svazkem, což vede ke tvorbě struktur takřka libovolných tvarů a velikostí. V rámci experimentů této práce byl použit negativní rezist HSQ, který má vhodné vlastnosti pro použití při depozici v UHV podmínkách za zvýšených teplot.

Na takto strukturované vzorky byla následně provedena série depozic GaN, přičemž byly měněny depoziční parametry, jako je tok gallia a dusíku, doba depozice a teplota vzorku. Vybrané vzorky obsahující nanosené struktury byly následně analyzovány pomocí několika metod, čímž byla ověřena přítomnost GaN krystalů na vzorku včetně potvrzení požadovaného selektivního růstu. Na základě takto provedených experimentů a jejich vyhodnocení byly zjištěny optimální parametry selektivního růstu GaN struktur, což bylo cílem této diplomové práce.

Tato práce vznikla s podporou projektu CEITEC - open access (LM2011020), díky kterému byla umožněna práce na vybraných přístrojích Středoevropského technologického institutu CEITEC.

Literatura

- [1] BURTON, J.D., CULKIN, F., RILEY, J.P.: The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 16, s. 151-180, 1959.
- [2] Chemical properties of gallium. In: *Lenntech*, [online] 24.3.2015, dostupné z <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ga.htm>.
- [3] U.S. Geological Survey: Gallium statistics and information - 2014. In: *USGS website*, [online] 24.3.2015, dostupné z <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2014-galli.pdf>.
- [4] Gallium Arsenide (GaAs) from READE. In: *READE*, [online] 20.3.2015, dostupné z <http://www.reade.com/products/175-arsenic-anion-element-gallium-arsen>.
- [5] NAKAMURA, S., et al.: P-GaN/NInGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32: L8, 1993.
- [6] ROEDIGER, P., et al.: Focused-ion-beam-inflicted surface amorphization and gallium implantation—new insights and removal by focused-electron-beam-induced etching. *Nanotechnology*, vol. 22, Num. 32, 2011.
- [7] SIEVILÄ, P., CHEKUROV, N., TITTONEN, I.: The fabrication of silicon nanostructures by focused-ion-beam implantation and TMAH wet etching. *Nanotechnology*, vol. 21, Num. 14, 2010.
- [8] REYNTJENS, S., PUERS, R.: A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 11, Num. 4, 2001.
- [9] LATIF, A.: *Nanofabrication using focused ion beam*, dissertation, University of Cambridge, Cambridge 2000.
- [10] WU, J., et al.: Nanoscale Footprints of Self-Running Gallium Droplets on GaAs Surface. *PLoS ONE* 6(6): e20765, 2011.
- [11] DU, K. et al.: Self-Assembly of Gold Nanoparticles on Gallium Droplets: Controlling Charge Transport through Microscopic Devices. *Langmuir*, vol. 29, s. 13640–13646, 2013.
- [12] KOLÍBAL, M., et al.: Self-limiting cyclic growth of gallium droplets on Si(111). *Nanotechnology*, vol. 19, 2008.
- [13] ČECHAL, J., et al.: Characterization of oxidized gallium droplets on silicon surface: An ellipsoidal droplet shape model for angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *The Solid Films*, vol. 517, s. 1928 - 1934, 2009.
- [14] JEWETT, S.A., et al.: Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides. *Acta Biomaterialia*, vol. 8, s. 728 - 733, 2011.

-
- [15] Matsuoka Laboratory - Nitride Semiconductors, [online] 29.5.2015, dostupné z <http://www.matsuoka-lab.imr.tohoku.ac.jp/>.
- [16] SHUL, R. J., et al.: Group-III nitride selectivity in BCl_3/Cl_2 ICP plasmas. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G8.1, 1999.
- [17] MORKOC, H.: Handbook of Nitrides Semiconductors and Devices, vol. 1: *Material Properties, Physics and Growth*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008, ISBN 978-3-527-40837-5.
- [18] BOUGRORV, V., et al.: Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. *Wiley*, s. 1–28, 2001.
- [19] KIRILYUK, V.: *Optical characterization of Gallium nitride*, dissertation, University of Nijmegen, 2002, ISBN 90-9015603-8.
- [20] NOVÁK, T.: *Selektivní růst gallium-nitridových tenkých vrstev na substráty pokryté maskou z pyrolyzovaného rezistu*, diplomová práce, VUT v Brně, 2013.
- [21] YU, E.T., et al.: Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 1742, 1999.
- [22] SACCONI, F., et al.: Spontaneous and piezoelectric polarization effects on the output characteristics of AlGaIn/GaN heterojunction modulation doped FETs. *Electron Devices*, vol. 48, 2001, ISSN 0018-9383.
- [23] SHEU, J.K., CHI, G.C.: The doping process and dopant characteristics of GaN. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, s. 657–702, 2002.
- [24] TAKAHASHI, K., YOSHIKAWA, A., SANDHU, A. (eds): Wide Bandgap Semiconductors. *Springer*, Heidelberg, 2007, ISBN 978-3-540-47234-6.
- [25] BOSE, S., et al.: A complete analytical model of GaN MESFET for microwave frequency applications. *Microelectronics Journal*, vol. 32, Issue 12, s. 983–990, 2001.
- [26] YOSHIDA, S., SUZUKI, S.: Characterization of a GaN Bipolar Junction Transistor after Operation at 300 for over 300 h. *Japanese Journal of Applied Physics*. vol. 38, Part 2, Number 8A, 1999.
- [27] SUO, G., et al.: Synthetic Strategies and Applications of GaN Nanowires. *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2014, s. 1–11, 2014.
- [28] LI, S., WAAG, A.: GaN base nanorods for solid state lighting. *American Institute of Physics*, Braunschweig University of Technology, 2012.
- [29] CHESIN, J., ZHOU, X., GRADEČÁK, S.: Light extraction in individual GaN nanowires on Si for LEDs. *Nanoepitaxy: Materials and Devices IV*, vol. 8467, 2012.
- [30] KUKUSHKIN, S.A., et al.: Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. *Reviews on advanced materials science*, vol. 17, s. 1–32, 2008.
- [31] LIU, L., EDGAR J.H.: Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, s. 61–127, 2002.

- [32] Ceník substrátů, *University Wafer*, [online] 29.3.2015, dostupné z <http://www.universitywafer.com>.
- [33] Ceník substrátů, *MTI Corporation*, [online] 29.3.2015, <http://www.mtixtl.com>.
- [34] MILLEA, M.F., KYSER, D.F.: Thermal Decomposition of Gallium Arsenide. *Journal of Applied Physics*, vol. 36, s. 308-313, 1965.
- [35] VOBORNÝ, S.: *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, 2005.
- [36] MARUSKA, H., TIETJEN, J.: The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, s. 327-329, 1969, ISSN 0003-6951.
- [37] Výukový materiál fyzikálního ústavu Akademie věd ČR, v. v. i., [online] 18.4.2015, převzato z http://www.fzu.cz/~movpe/brana/schema_rustu.jpg
- [38] PANKOVE, J.I., MOUSTAKAS, T.D., (eds): *Gallium Nitride (GaN) II*, Academic Press, vol. 57, San Diego, 2007, ISBN 0-12-752166-6.
- [39] EHRENTAUT, D., MEISSNER, E., BOCKOWSKI, M. (eds): *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*, New York: Springer, 2010, ISBN 978-3-642-04828-9.
- [40] TOKUNAGA, H., et al.: Performance of multiwafer reactor GaN MOCVD system. *Journal of Crystal Growth*, vol. 221, s. 616-621, 2000, ISSN 0022-0248.
- [41] FENG, Z. (ed.): *III-Nitride Semiconductor Materials*, Imperial College Press, London, 2006, ISBN 1-86094-636-4.
- [42] IBACH, H., LÜTH, H.: *Solid-State Physics*, Springer-Verlag, 2009, ISBN 978-3-540-93803-3.
- [43] Mean Free Path, [online] 26.5.2015, dostupné z <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/menfre.html#c1>.
- [44] YOSHIKAWA, M., et al.: Growth of Self-Organized GaN Nanostructures on Al₂O₃(0001) by RF-Radical Source Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 36, s. 459-462, 1997.
- [45] KANG, Y., et al.: *Deposition and characterization of amorphous GaN thin films*, dissertation, Ohio University, 2002.
- [46] GERLACH, J., et al.: Influence of the Ion Irradiation During Low-Energy Nitrogen Ion Assisted Deposition of Wurtzitic Gallium Nitride Films on Sapphire. *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors IPAP Conf. Series 1*, s. 202-205.
- [47] JEON, C.W., et al.: Epitaxial growth of gallium nitride by ion-beam-assisted evaporation. *Thin Solid Films*, vol. 270, s. 16-21, 1995.
- [48] HA, J.S., et al.: Kinetic energy dependence of N⁺ and N²⁺ reactions with Si(100). *Surface Science A* 66, s. 2495-499, 2001.

-
- [49] KIM, B.C., et al.: Ion beam nitridation of a Si(111) surface: effects of ion reactivity and thermal treatment. *Surface Science* 301, s. 295-305, 1994.
- [50] KUSONOKI, I.A., et al.: Nitridation of a Si(100) surface by 100-1000 eV N⁺ ion beams. *J. Chem. Phys.*, vol. 101 (9), 1994.
- [51] PARK, K.H., et al.: Interaction of low-energy nitrogen ions with an Si(111)-7x7 surface: STM and LEED investigations. *Surface Science*, vol. 283, s. 73-77, 1993.
- [52] TANG, Y.B., et al.: Controllable Synthesis of Vertically Aligned p-Type GaN Nanorod Arrays on n-Type Si Substrates for Heterojunction Diodes. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, s. 3515-3522, 2008.
- [53] LANDRÉ, O., et al.: Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, vol. 20, 415602, 2009.
- [54] RISTIĆ, J., et al.: On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, s. 4035-4045, 2008.
- [55] WANG, X., et al.: Mechanism of nucleation and growth of catalyst-free self-organized GaN columns by MOVPE. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46 205101, 2013.
- [56] KISHINO, K., SEKIGUCHI, H., a KIKUCHI, A.: Improved Ti-mask selective-area growth(SAG)by rf-plasma-assisted molecular beamepitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays. *Journal of Crystal Growth*, vol. 301, s. 2063-2068, 2009.
- [57] RUTERANA, P., ALBRECHT, M., NEUGEBAUER, J. (eds): *Nitride Semiconductors: Handbook on Materials and Devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-40387-6.
- [58] SHIN, D.H., et al.: Properties of Selective-Area-Growth GaN Grown on Various Buffered Si(111) Substrates by HVPE. *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 51, s. 220-224, 2007.
- [59] BURCKEL, D.B., et al.: Lithographically defined carbon growth templates for ELOG of GaN. *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, s. 3113-3116, 2008.
- [60] MAREŠ, P.: *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*, bakalářská práce, VUT v Brně, 2012.
- [61] DAMKOVÁ, J.: *Sekvenční růst GaN nanokrystalu na substrát SiO₂ modifikovaný metodou FIB*, bakalářská práce, VUT v Brně, 2013.
- [62] HULVA, J.: *Selektivní růst GaN na SiN*, bakalářská práce, VUT v Brně, 2012.
- [63] KNOTEK, M.: *Depozice gallium-nitridových tenkých vrstev na křemíkové substráty strukturované elektronovou litografií*, bakalářská práce, VUT v Brně, 2013.
- [64] PEUKER, M., et al.: Hydrogen SilsesQuioxane, a high-resolution negative tone e-beam resist, investigated for its applicability in photon-based lithographies. *Microelectronic Engineering* 61, s. 803-809, 2002.

- [65] GEORGIEV, Y.M., HENSCHER, W., FUHCS, A., KURZ, H.: Surface roughness of hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist. *Vacuum* 77, s. 117-123, 2005.
- [66] GRIGORESCU, A.E. et al.: 10 nm lines and spaces written in HSQ, using electron beam lithography. *Microelectronic Engineering* 84, s. 822-824, 2007.
- [67] WORD, M.J., ADESIDAA, I., BERGER, P.R.: Nanometer-period gratings in hydrogen silsesquioxane fabricated by electron beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 21(6), s. 12-15, 2003.
- [68] YANG, J.K. et al.: Understanding of hydrogen silsesquioxane electron resist for sub-5-nm-half-pitch lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27(6), 2009.
- [69] HSQ Spin Curves, *NanoFab*, [online] 29.4.2015, dostupné z http://www.nanofab.ualberta.ca/wp-content/uploads/downloads/2011/04/HSQ_Spin_Curves.pdf
- [70] TANG, M.: XR-1541 (HSQ) ebeam resist, [online] 29.4.2015, dostupné z <http://snf.stanford.edu/pipermail/specmat/2006-December/001309.html>
- [71] CASTER, A.G. et al.: Observing hydrogen silsesquioxane cross-linking with broadband CARS. *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 40, s. 770-774, 2008.
- [72] CHOI, S. et al.: Effects of developer temperature on electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resist for ultradense silicon nanowire fabrication. *J. Vac. Sci. Technol.* B 25(6), s. 2085-2088, 2007.
- [73] STROBEL, S. et al, Electrochemical Development of Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) by Applying an Electrical Potential. *Nanotechnology* 22, 2011
- [74] MOHAMMAD, M.A., MUHAMMAD, M., DEW, S.K., STEPANOVA, M.: Fundamentals of Electron Beam Exposure and Development, *Nanofabrication*, 2012.
- [75] YAN, M., et al.: Effects of salty-developer temperature on electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resist for ultradense pattern transfer. *Journal of Vacuum Science & Technology* B 28 (6), s. 2085-2088, 2010.
- [76] CUI, Z.: *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits*. New York: Springer, 2008, ISBN 9780387755779.
- [77] WÜEST, R. et al.: Limitations of Proximity-Effect Correction for Electron-Beam Patterning of Photonic Crystals. *Proceedings of SPIE*, vol. 5277, s. 186-197, 2011
- [78] BABOCKÝ, J.: *Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur*, diplomová práce, VUT v Brně, 2014.
- [79] SEO, E. , CHOI, B.K., KIM, O.: Determination of proximity effect parameters and the shape bias parameter in electron beam lithography. *Microelectronic Engineering*, vol. 53, s. 305-308, 2000.
- [80] OWEN, G.: Methods for proximity effect correction in electron lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology* B vol. 8, s. 1889-1892, 1992.

- [81] REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, vol. 45, Springer, 1998, ISBN 978-3-642-08372-3.
- [82] ROSE, H., WAN, W.: Aberration correction in electron microscopy. *Proceedings of 2005 Particle Accelerator Conference*, s. 44-48, 2005.
- [83] POLČÁK, J.: *Analýza povrchů pevných látek pomocí fotoelektronů - počítačové řízení experimentů*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, 2010.
- [84] SHERWOOD, P.M.A., ed. HUBBARD A.T.: *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, London CRC Press, 1995.
- [85] ČECHAL, J.: *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, 2006.
- [86] ČECHAL, J., ŠIKOLA, T.: *Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI*, Vysoké učení technické v Brně, 2011.
- [87] UHV Nanoprobe, In: *Omicron NanoTechnology*, [online] 17.5.2015, dostupné z <http://www.omicron.de/en/products/uhv-nanoprobe/instrument-concept>
- [88] Elektronová mikroskopie, In: *Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.*, [online] 17.5.2015, dostupné z <http://www.fzu.cz/en/node/129575>
- [89] SWAPP, S.: Scanning Electron Microscopy (SEM), [online] 29.4.2015, http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [90] BARTOŠÍK, M.: *Aplikace AFM v nanotechnologiích*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2008.
- [91] KONEČNÝ, M.: *Aplikace KPM na povrchu grafen/Si modifikovaném metodou FIB*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2013.
- [92] MIRONOV, V.L.: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [93] METELKA, O.: *Měření fotoluminiscenčních vlastností ultratenkých vrstev*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2012.
- [94] Photoluminescence (PL) method, In: *greateyes GmbH* [online] 10.5.2015, http://www.greateyes.de/greateyes_PhotoluminescenceApplications_en.html
- [95] KOUŘIL, M.: *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2010.
- [96] SHIKIDA, M., et al.: Surface roughness of single-crystal silicon etched by TMAH solution. *Sensors and Actuators A* 90, s. 223-231, 2001.
- [97] Dow Corning XR-1541 E-Beam Resist, [online] 22.4.2015, http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/XR-1541_E-Beam_resist.pdf?popup=true
- [98] Gwyddion 2.40, Nástroj pro vizualizaci a analýzu SPM dat, <http://gwyddion.net>

-
- [99] BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species, [online] 24.5.2015, dostupné z http://www.xpsdata.com/XI_BE_Lookup_table.pdf
- [100] DAO, T.: Schéma Faradayovy sondy, [online] 23.5.2015, <http://immanuel.fme.vutbr.cz/Laboratory/wiki/index.php/File:Faradayka-schema.png>.
- [101] NOVÁK, T.: *Rekonstrukce iontového děla a jeho aplikace pro tvorbu tenkých vrstev a nanostruktur*, bakalářská práce, VUT v Brně, 2011.
- [102] THØGERSEN, G., SELJ, J.H., MARSTEIN, E.S.: Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings. *The Electrochemical Society*, Las Vegas 1321, 2010.
- [103] X-ray photoelectron spectroscopy - Gallium, [online] 29.5.2015, dostupné z <http://www.xpsfitting.com/2013/01/gallium.html>.
- [104] UNIFIT, The Art of PEAK FIT, [online] 28.5.2015, dostupné z <http://www.uni-leipzig.de/~unifit>.
- [105] MAREŠ, P.: *Depozice Ga a GaN nanostruktur na kremíkový a grafenový substrát*, diplomová práce, VUT v Brně, 2014.
- [106] PHAM, T.T.T., et al.: Effect of Ion Bombardment on the Chemical and the Mechanical Properties of Silicon-Nitride Thin Films Deposited by Using PECVD with SiH₄/NH₃/Ar Gases at Low Temperature. *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 51, No. 6, s. 1934–1939, 2007.

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Definice
AFM	Atomic Force Microscopy
BJT	Bipolar Junction Transistor
BOE	Buffered Oxide Etch
CVD	Chemical Vapor Deposition
DI	Deionized
EBL	Electron Beam Lithography
ELO(G)	Epitaxial Layer Overgrowth
FIB	Focused Ion Beam
HEMT	High Electron Mobility Transistor
HF	Hydrofluoric Acid
HFET	Heterojunction Field Effect Transistors
HSQ	Hydrogen Silsesquioxane
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
IBD	Ion Beam Deposition
IPA	Isopropyl Alkohol
LAO	Local Anodic Oxidation
LED	Light Emitting Diode
LEIBD	Low Energy Ion Beam Deposition
LMIS	Liquid Metal Ion Source
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MESFET	Metal Semiconductor Field Effect Transistor
MIBK	Methyl Isobutyl Keton
ML	Monolayer
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MOVPE	Metal-Organic Vapur Phase Epitaxy
PA-MBE	Plasma Assisted - Molecular Beam Epitaxy
PL	Photoluminiscence
PMMA	Poly Methyl Methacrylate
PVD	Physical Vapour Deposition
RF-MBE	Radio Frequency - Molecular Beam Epitaxy
RMS	Root Mean Square
SAG	Selective Area Growth
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
TMA	Trimethylaluminium
TMAH	Tetrametylammonium Hydroxid
TMG	Trimethylgallium
TMI	Trimethylindium
UHV	Ultra High Vacuum
UV	Ultra Violet
VPE	Vapour Phase Epitaxy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy