

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2020

Štěpán Pikna



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GAN NA WOLFRAMOVÝ SUBSTRÁT

GAN DEPOSITION ON A TUNGSTEN SUBSTRATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Pikna

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vojtěch Čalkovský

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Štěpán Pikna**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Vojtěch Čalkovský**
Akademický rok: 2021/22

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

Depozice GaN na wolframový substrát

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

GaN je polovodič s přímým přechodem, který se jeví jako velmi perspektivní pro polovodičový průmysl. Velikost GaN nanokrystalů ovlivňuje do jisté míry emisi elektronů z jejich povrchu. Tématem bakalářské práce bude studium možnosti použít GaN nanokrystalů umístěných na wolframovém drátu při emisi elektronů.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie na téma studené emise elektronů z polovodičových strukturovaných povrchů.
- 2) Příprava wolframových hrotů s GaN strukturami.
- 3) Depozice GaN na emisní trysku.

Seznam doporučené literatury:

SHARMA, R. B. et al. Field electron emission from GaN/W tips. *Materials Science and Engineering B*. 2010, 168, 36–39.

LIU, B., et al. Needlelike Bicrystalline GaN Nanowires with Excellent Field Emission Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(36), 17082-17085.

HASEGAWA, S., Growth and Characterization of GaN Nanostructures toward Electron Field Emitter Application, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato experimentálně založená práce se zabývá depozicí nanokrystalů GaN na leptané wolframové hroty. Motivací bylo tyto GaN struktury deponovat na Schottkyho katody firmy ThermoFisher Scientific a změřit jejich emisivitu. Začátek práce je věnován rešerši studené emise z wolframu a GaN. V praktické části byla optimalizována výroba wolframových hrotů, kdy jsme došli k závěru, že vhodné hroty vznikají při teplotě 20 °C a hloubce ponoru 2,5 mm v roztoku NaOH. Dále byly na tyto hroty připraveny metodou molekulární svazkové epitaxe (MBE) galiové struktury, u kterých jsme zjistili lineární závislost na teplotě. Jako vhodná teplota substrátu pro depozici galia byla určena teplota 200 °C. Za této teploty byla provedena i nitridace. Depozice galia trvala 2 hodiny a následná nitridace 3 hodiny. Změřená emisivita GaN z povrchu mědi pokrytém grafenem vyšla v souladu s dříve provedenými experimenty.

Klíčová slova

GaN, depozice, MBE, elektronová emise, wolfram, leptání

Abstract

This bachelor thesis is focused on deposition of GaN nanocrystals on the etched tungsten tips. Motivation was to prepare these GaN structures on the Schottky cathode made by company ThermoFisher Scientific and measure its field emission. In the theoretical part of the thesis GaN and tungsten field emission properties are introduced. The experimental part begins with tungsten tip etching optimization, where the right values for best tips are temperature 20 °C, depth of the tip 2,5 mm and solution NaOH used. Further the gallium structures were prepared on these tips using molecular beam epitaxy (MBE). The right temperature to prepare GaN nanocrystals was determined as 200 °C. The deposition of gallium was set to 2 hours and following nitridation was 3 hours. Finally, the field emission from GaN prepared on copper foil with graphene was measured and compared with other experiments.

Keywords

GaN, deposition, MBE, electron emission, tungsten, etching

PIKNA, Štěpán. *Depozice GaN na wolframový substrát*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140781>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Vojtěch Čalkovský.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma *Depozice GaN na wolframový substrát* vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Vojtěcha Čalkovského s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Věnování: Mé budoucí ženě. Všem padlým Ukrajincům.

Tato práce vznikala během Ukrajinské války. Je proto předně věnována obětem této Ruskem vyvolané, nesmyslné, války a mým přátelům z Ukrajiny. Слава Україні!

„Znám totiž pouze jeden plodný čin, a to je modlitba, ale vím také, že modlitbou je každý čin, pokud jím člověk dává sebe sama, aby se uskutečnil.“

Antoine de Saint-Exupéry, Citadela

Poděkování:

Nejprve bych chtěl poděkovat mému vedoucímu této práce Ing. Vojtěchu Čalkovskému a stejně tak i Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D. kteří mě oba vedli celou prací, učili mne jak zacházet s přístroji a hlavně mi pomohli s psaním této práce. Vděčný jsem i ostatním učitelům, kteří mě až do dneška provázeli a předávali své znalosti a zkušenosti. Taktéž chci poděkovat mé rodině, hlavně rodičům, kteří o mne během studia pečovali a celý můj život mě vychovávali. Stejně tak děkuji skautským vedoucím, vedoucím mne k větší samostatnosti a morálním hodnotám. V neposlední řadě přichází poděkování mým dlouholetým Michalovi a Kubovi, kteří se mnou při studiu zažívali dobré i zlé a s jejichž pomocí jsem se dostal až do třetího ročníku. Taktéž chci poděkovat mým přátelům mimo školu, předně Opovi a Adélce, kteří jsou mi v životě hodně blízcí a kteří mě podporují jak ve studiu, tak při rozhodování v běžném životě. Na závěr nezbývá, než poděkovat Pánu Bohu za vyslyšené modlitby a dohled nad mým životem. Jemu je věnována citace z knihy Citadela.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

1.	Úvod	15
2.	Elektronový mikroskop	16
2.1.	Emisní zdroje elektronů	16
2.1.1.	Termoemisní zdroje elektronů	17
2.1.2.	Autoemisní zdroje	18
2.1.3.	Schottkyho katoda	19
2.1.4.	Měření emise z polovodičů	20
3.	Růst ultratenkých vrstev	21
3.1.	Epitaxní růst	21
3.1.1.	Povrchová energie	21
3.2.	MBE	22
3.2.1.	Zdroj atomů (Efúzní cela)	22
3.2.2.	Iontově-atomární zdroj	23
3.3.	Nitrid Gallitý (GaN)	23
3.3.1.	Struktura GaN	23
3.3.2.	Emisivita GaN	24
3.4.	Wolfram	25
3.4.1.	Emisivita elektronů z wolframu	26
3.5.	Charakteristika studené emise	27
4.	Výroba wolframových hrotů	29
4.1.	Elektrochemické leptání	29
4.2.	Hledání vhodných parametrů	31
4.2.1.	Koncentrace a typ roztoku	31
4.2.2.	Vliv teploty	31
4.2.3.	Vliv ponoření drátu pod hladinu	33
4.2.4.	Další parametry	35
5.	Depozice Ga, GaN	36
5.1.	UHV aparatura	36
5.2.	Depozice galia na wolframové hroty	37
5.2.1.	Teplotní závislost velikosti galiových struktur	38
5.3.	Nitridace	40
6.	Emisivita GaN krystalů na mědi	42
7.	Závěr	45

1. Úvod

Elektronová emise je jev, kdy dodanou vnější energií extrahujeme z povrchu materiálu elektrony. Tyto uvolněné elektrony se pak v prostředí vakua volně pohybují a mohou být například urychlovány nebo fokusovány. Toho se hojně využívá v elektronové mikroskopii, kdy pomocí uvolněných elektronů pozorujeme studovaný substrát. Způsobů pro dodání vnější energie je několik. Materiál, ze kterého elektrony emitujeme, můžeme zahřát a tím dodat elektronům tepelnou energii, pomocí které překonají vazebnou energii a dochází tak k termoemisi. Jinou možností je přiložit vysoké elektrické napětí. Povrchové elektrony se v kovech či polovodičích chovají jako v periodicky se opakující potenciálové jámě a přiloženým vnějším napětím můžeme tuto bariéru změnit a dosáhnout tak tunelování elektronů skrz bariéru a vytvoření tunelovacího proudu.

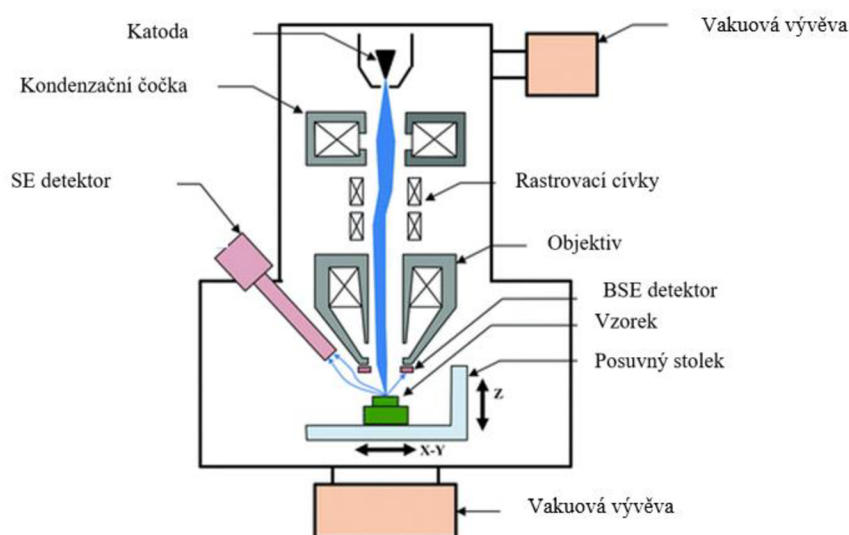
Těchto dvou jevů využívají zdroje elektronového svazku (katody) v elektronových mikroskopech, které se nazývají Schottkyho katody. Ty jsou vyráběny z wolframového drátu a na něj připevněného wolframového hrotu. Wolfram je používán pro svoji vysokou tepelnou odolnost. Firma ThermoFisher Scientific požádala Ústav fyzikálního inženýrství FSI VUT o studování elektronové emisivity z těchto Schottkyho katod, na jejichž hrotu by byl umístěn nanokrystal nitridu galia (GaN).

GaN je III-V polovodič s přímým přechodem, který se stal známým hlavně díky Nobelově ceně za optimalizaci výroby modré LED diody [1]. Na ústavu máme zkušenosti s depozicí GaN na křemík a měď, na těchto zkušenostech tedy bylo možné stavět.

První část této práce se věnuje výrobě wolframových hrotů, které byly později užity pro studium depozičních závislostí a to konkrétně závislosti na teplotě, koncentraci roztoků a hloubce ponoru. Vyrobené wolframové hroty byly použity v druhé části práce, kde bylo cílem nanést GaN na hroty a studovat teplotní závislost velikosti krystalů. Poslední část je věnována studiu elektronové emise z GaN nanokrystalů nadeponované na měď. Bylo to z důvodu, že firma ThermoFisher Scientific si nepřála zveřejňovat fotografie jejich katod, které byly primárním cílem této práce a také na ústavu prozatím není aparatura, která by dokázala studovat elektronovou emisi z tak malé oblasti, jako byla špička wolframového hrotu jak na katodě, tak na námi vyrobených hrotech

2. Elektronový mikroskop

Vývoj rastrovacích elektronových mikroskopů (SEM – *Scanning electron microscope*) přišel s potřebou zobrazit objekty menší, než je vlnová délka světla, kdy lze zobrazit částice menší než $1\ \mu\text{m}$. Při použití optického mikroskopu totiž na útvarech srovnatelně velkých s vlnovou délkou světla dochází k difrakci světla a rozostření obrazu. K tomuto účelu je v SEM využíván místo světla svazek elektronů. Elektronům se dá přiřadit vlnová délka přibližně $0,1\ \text{nm}$, což umožňuje se přiblížit až k atomárnímu rozlišení. Na Obr.1. je schematicky zobrazen řez rastrovacím elektronovým mikroskopem. Z elektronového zdroje (katody) jsou elektrickým polem extrahovány elektrony. Ty jsou formovány do svazku pomocí kondenzační čočky. Svazek je pak pomocí objektivu zaostřen na vzorek. Díky rastrovacím cívkám lze elektronovým svazkem pohybovat po povrchu vzorku. Po dopadu svazku na vzorek některé elektrony emitují sekundární elektrony, které studujeme SE detektorem, a jiné se můžou zpětně odrazit. Ty pak pozorujeme BSE detektorem. Celý vnitřní prostor mikroskopu musí být čerpán, aby nedocházelo k rozptylu elektronů na molekulách vzduchu [2].



Obr. 1: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [3].

Při rastrování po povrchu vzorku elektronovým svazkem je nutno vytvořit co nejmenší stopu svazku a tím dosáhnout velkého rozlišení. Velikost a tvar výsledné stopy elektronového svazku je ovlivněna mimo jiné i elektronovým zdrojem¹.

2.1. Emisní zdroje elektronů

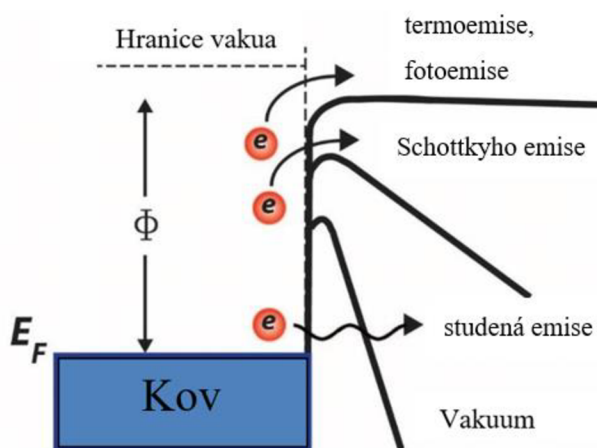
Emise elektronů je děj, kdy z kovu vystupují elektrony, a který lze popsat využitím Sommerfeldova modelu volných elektronů. V pevných látkách se díky krystalickému

¹ Tyto zdroje elektronů se také označují jako katody nebo emisní zdroje. Katoda znamená elektroda s majoritou elektronů, používáno často v elektrochemii. Emise je pak děj, kdy uvolňujeme elektrony z povrchu.

uspořádání atomů vytvoří valenční a vodivostní pás. Pro kovy platí, že se Fermiho energie² nachází ve vodivostním pásu. Elektronů se tedy v materiálu mohou volně pohybovat a toto rozložení označujeme jako elektronový plyn [4]. Látka tedy snadno vede elektrický proud. Elektronů se tedy mohou pohybovat volně v materiálu, ale když se dostanou k povrchu, převáží přitažlivá síla kladných jader (oproti neutrálnímu náboji mimo materiál) a nemohou tak povrch opustit. Pro opuštění potřebují dodatečnou energii, která převáží přitažlivou sílu jader a nazýváme ji výstupní práce. Ta bývá u běžných kovů v řádu eV a například pro wolfram je rovna $\Phi = 4,55$ eV [5]. Je více způsobů, jak energii elektronům dodat, například pomocí tepelné energie, interakcí s fotony nebo vnějším elektrickým polem [6], [7]. Podle toho dělíme zdroje elektronů na:

- termoemisní katody,
- studené katody,
- Schottkyho katody,
- fotoemisní zdroje³.

Jejich rozdílný princip emise je znázorněn na Obr.2.



Obr. 2: Schéma zmíněných čtyř typů emise elektronu z povrchu kovu [8].

2.1.1. Termoemisní zdroje elektronů

K termoemisi elektronů z materiálu dochází při jeho zahřátí nad teplotu, při které mají již dostatečnou energii pro překonání výstupní práce Φ . Jestliže je materiál (kov) za pokojové teploty, je střední energie volných elektronů v kovu nízká a je málo pravděpodobné, že získají energii dostatečnou pro překonání potenciální energie (výstupní práce), kterou jsou v kovu vázány. Zvyšováním teploty elektrony získají vyšší energii, která jim umožní emisi z materiálu. Tento jev byl pozorován již v roce 1900, kdy

² Fermiho energie je jednou z charakteristik pevných látek. Jde o nejvyšší obsazenou hladinu za teploty 0 K. Také platí, že tato energie označuje energiovou hladinu s 50 % pravděpodobností obsazení v pásové struktuře při pokojových teplotách.

³ K fotoemisi dochází při tzv. fotoefektu, kdy jsou elektrony emitovány dopadajícím světlem. V této práci tento druh není využíván, je zmíněn jen pro celkový přehled.

bylo zjištěno, že termální emise je závislá mimo jiné na výstupní práci elektronů a teplotě [9]. Taktéž bylo zjištěno, že proud je úměrný čtverci teploty materiálu a je dán Richardsonovou-Dushmanovou rovnicí

$$i = AT^2 e^{-w/kT}, \quad (1)$$

kde i je jednotkový proud elektronů na centimetr čtvereční, A a w jsou empirické konstanty, k je Boltzmanova konstanta a T je termodynamická teplota kovu [10]. Pro wolframové vlákno je potřeba dosáhnout teploty alespoň $T = 2600$ K [11].

2.1.2. Autoemisní zdroje

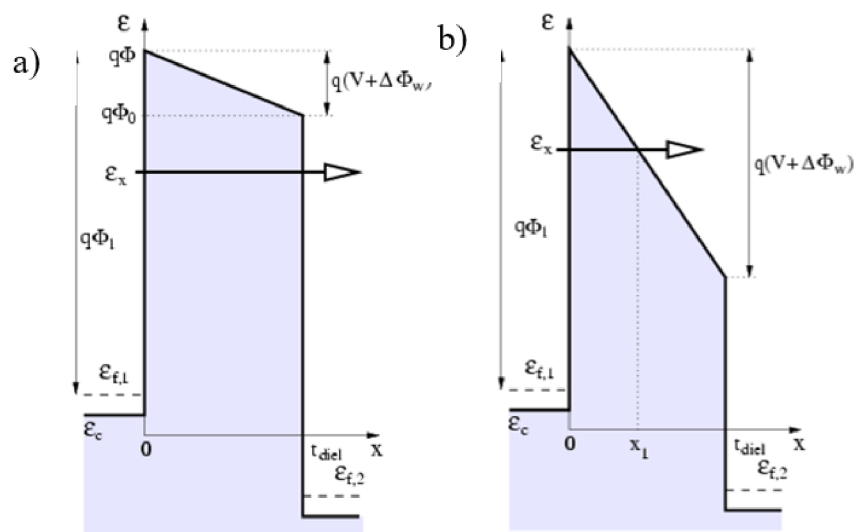
Jako autoemisní zdroje se označují katody, které pro uvolnění elektronů využívají tzv. studenou emisi. Při studené emisi je elektronu dodána potřebná energie pomocí vnějšího elektrického pole. Pro uvolnění (emisi) elektronu ze struktury látky musí tento materiál absorbovat množství energie, kterou dodáme silným elektrickým polem. Intenzita napětí dosahuje až milionů voltů na centimetr, což umožní elektronu při tomto typu emise tunelovat skrz potenciálovou bariéru [12]. Proudová hustota J je pak dána Fowler-Norheimovou rovnicí

$$J = \frac{4\pi q m_{ef}}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_{f,2}} TC(\varepsilon_x)(\varepsilon_{f,1} - \varepsilon_{f,2}) d\varepsilon_x + \int_{-\infty}^{\varepsilon_{f,2}} TC(\varepsilon_x)(\varepsilon_{f,1} - \varepsilon_x) d\varepsilon_x \right), \quad (2)$$

kde m_{ef} je efektivní hmotnost elektronu, q je elementární náboj, h je Planckova konstanta, T je termodynamická teplota materiálu, C je transmisní koeficient a ε je celková energie, rozložená do složek podle k -vektorů jako

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{ef}} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m_{ef}}. \quad (3)$$

Na Obr. 3 je znázorněn základní rozdíl mezi a) přímým a b) F-N tunelovým dějem [13].



Obr. 3: Porovnání energetických bariér přímého a) tunelového jevu a b) Fowler-Nordheim tunelového jevu. Při přímém tunelování elektron tuneluje skrz celou šířku potenciálové bariéry, ale při F-N tunelování je díky vnějšímu poli bariéra zúžena a tunelovat může za srovnatelné energie více elektronů [13].

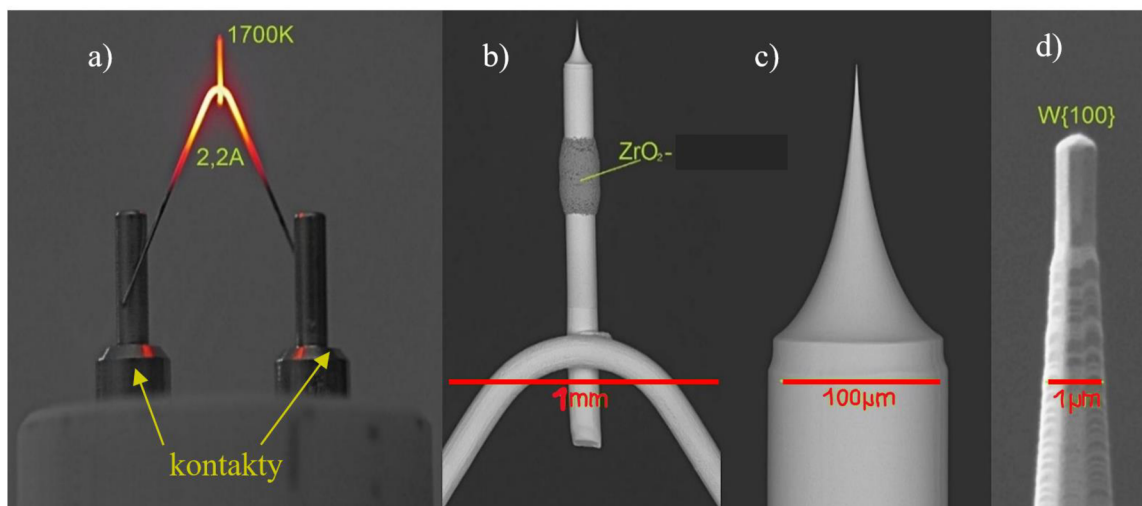
Protože vytvořit tak silnou intenzitu elektrického pole není technologicky jednoduché, často se využívá kombinace obou zmíněných metod, nazývaná Schottkyho emise [7].

2.1.3. Schottkyho katoda

Tyto elektronové zdroje využívají emise pojmenované po W. H. Schottkym, který v roce 1923 studoval teplotní závislost studené emise elektronů. Jedná se o kombinaci popsaných metod studené i teplé emise (podkapitoly 2.1.1 a 2.1.2). Elektrony jsou z kovu emitovány pomocí termoemise, ale pro snížení výstupní práce je použito vnější elektrostatické pole, které dokáže elektronům dodat energii v řádu keV. Díky vnějšímu elektrickému poli lze materiál elektronového zdroje žhavit na nižší teplotu než bez použití elektrického pole. Při použití wolframového vlákna jej stačí žhavit na teplotu 1800 K, což je o téměř 1000 K méně než při termoemisi [2].

Emisivita elektronů také závisí na tvaru hrotu, ze kterého elektrony vystupují. Velké zakřivení hrotu snižuje potřebné elektrické napětí pro extrakci elektronů z povrchu⁴, proto je snaha elektronové zdroje dělat jako hroty s co nejmenším poloměrem špičky [14]. Menší plocha špičky hrotu také znamená užší elektronový svazek, a tudíž i menší stopu elektronů na vzorku. Z tohoto důvodu je Schottkyho katoda vyrobena ze žhavicího wolframového vlákna, na který je přivařen wolframový hrot s přesně definovaným hrotem o poloměru stovek nanometrů.

Fotografie takového elektronového zdroje pro SEM je na Obr.4. a) Přes kontakty je přiváděn elektrický proud skrz wolframové vlákno, které je průchodem proudu žhaveno. b) Na toto vlákno je přivařen wolframový hrot, který teplo přejímá a je c) zakončen velmi úzkou špičkou (1 μm), pro co nejvyšší emisivitu. d) Detail zakončení hrotu rovinou (100).

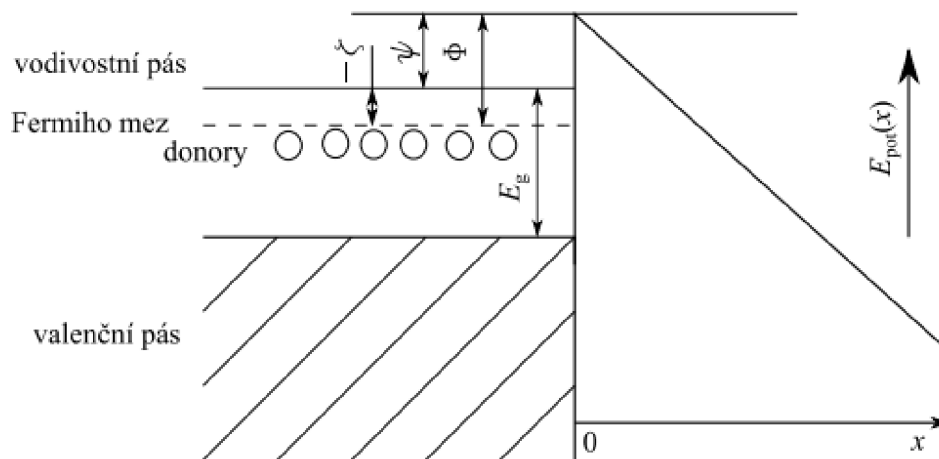


Obr. 4: Schottkyho katoda pro elektronový mikroskop: a) elektrody a žhavené wolframové vlákno, b) detail na spojení hrotu s vláknem, c) detail hrotu, d) zakončení hrotu [15].

⁴ Tento jev je znám jako koróna a je často nechtěným jevem ve vodičích s vysokým napětím.

2.1.4. Měření emise z polovodičů

Emise elektronů z polovodičů se řídí stejnými pravidly jako v případě kovů. Také pro polovodiče lze uplatnit upravenou, F-N rovnici (2). Rozdíl mezi kovy a polovodiči je v rozdílném rozložení valenčního a vodivostního pásu. Pro kovy i polovodiče se výstupní práce elektronů počítá od Fermiho meze. V kovech je Fermiho mez ekvivalentní nejvyšší energiové hladině (vodivostní pás). U polovodičů Fermiho hladina leží mezi valenčním a vodivostním pásem, jak je naznačeno na Obr.5. Dopováním polovodiče pak můžeme tuto hladinu posouvat a měnit tak výstupní práci, a tedy i energii potřebnou k emisi. V praxi se k zjištění energiové struktury polovodičů používá F-N výpočet⁵ [4].



Obr. 5: Energiové schéma polovodiče typu n na rozhraní s vakuem. Posouváním Fermiho meze (dopováním) můžeme měnit výstupní práci Φ [4].

⁵ F-N (Fowler-Nordheim) výpočet je aproximativní výpočet pro (přibližné) určení studené emise. Tohoto zjednodušení používáme, protože je zatím matematicky nemožné vyřešit tunelovací jev pomocí Schrödingerovy rovnice. V praxi se využívá numerické simulace.

3. Růst ultratenkých vrstev

Depozicí označujeme metodu růstu, při které na námi zvolený substrát nanášíme přesně definovanou ultratenkou nebo tenkou vrstvu. Takto připravené vrstvy obvykle vykazují ojedinělé, unikátní vlastnosti, a to zejména díky omezení rozměru do 2D, 1D či 0D. Růst tenkých vrstev lze realizovat pomocí dvou základních principiálních metod a to chemickou (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), kdy se využijí chemicky reaktivní plyny reagující s povrchem, a fyzikální (PVD – *Physical Vapour Deposition*), kdy k vypařování a samotné depozici dochází pomocí fyzikálního mechanismu. PVD metody jsou například napařování nebo napařování [16]. Napařování je děj, kdy nanášenou látku převedeme do plynné fáze a necháme působit na substrát. Jako napařování se označuje metoda, kdy jsou z terče dopadem kladných iontů inertního plynu uvolněny atomy, které jsou nanášeny na substrát.

3.1. Epitaxní růst

Epitaxe je druh organizovaného krystalického růstu na substrát. Epitaxi rozdělujeme na homoepitaxi a heteroepitaxi. Homoepitaxi rozumíme druh růstu, kdy nanášíme stejný materiál, jako je materiál substrátu a nanášený materiál se dokonale navazuje na krystalickou mřížku substrátu. Tento způsob růstu má v praxi jen malý význam. Heteroepitaxi pak označujeme nanášení jiného materiálu, než je materiál substrátu, kdy můžeme dosáhnout nových vlastností takto nadeponovaného materiálu. Pro epitaxní růst je potřeba nízkých depozičních rychlostí, aby měly molekuly (či atomy) dostatek času na vytvoření vazeb. Jedním z možných způsobů heteroepitaxního růstu metodou PVD je molekulární svazková epitaxe (MBE – *molecular beam epitaxy*) [17].

3.1.1. Povrchová energie

Při heteroepitaxi tvar a způsob růstu tenkých či ultratenkých vrstev předně určuje povrchová energie, protože dochází ke styku dvou povrchů, každý s jinou povrchovou energií. Je-li součet povrchové energie nanášené látky a energie rozhraní menší než povrchová energie substrátu, pro minimalizaci volné energie se společný povrch (s nižší povrchovou energií) maximalizuje a vznikají tak rovnoběžné, tenké vrstvy. Ty se také označují jako Frank-van der Merwerův růst (vrstva po vrstvě), Obr.6 a). Pokud je tento součet větší než povrchová energie substrátu, dochází k růstu ostrůvků (kapiček) a proces se označuje jako Volmerův-Weberův růst, Obr.6 c). Existuje také děj, kdy dochází ke kompromisu mezi oběma procesy, tedy nejprve naroste monovrstva, na které se vytváří ostrůvky, a ten se nazývá Straski-Krastanovův růst Obr.6 b) [18]. Tvorba těchto struktur je také ovlivněna dislokacemi materiálu a čistotou povrchu. Proto je potřeba realizovat tento růst v podmínkách ultra vysokého vakua (UHV⁶ – *Ultrahigh vacuum*).

⁶ V prostředí je tlak nižší než 10^{-7} Pa.



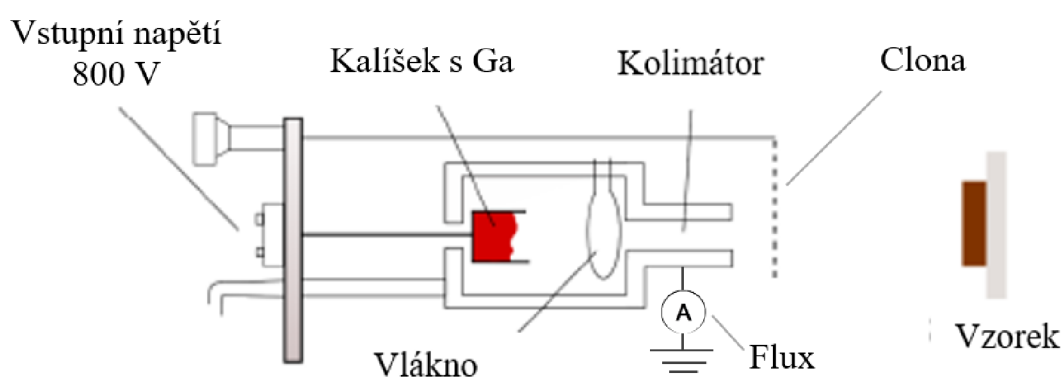
Obr. 6: Ilustrace typů termodynamicky ovlivňovaného růstu tenkých vrstev při heteroepitaxi. Vrstva po vrstvě (a), kombinovaný růst (b) a ostrůvkový růst (c). Převzato z [18]

3.2. MBE

Molekulární svazková epitaxe je proces, kdy materiál připravený v efúzní cele (například galium) je deponován za nízkých depozičních rychlostí, aby došlo k epitaxnímu růstu [19]. V UHV prostředí se atomy pohybují efúzním tokem až na substrát, kde kondenzují na povrchu a vytváří tak tenkou vrstvu. Efúzní tok lze získat v okamžiku, kdy střední volná dráha atomů je dostatečně dlouhá, aby atomy doletěly beze srážky s molekulami vzduchu až k povrchu, čehož docílíme právě za nízkého tlaku. UHV aparatura je popsána v podkapitole 4.1 a její schéma je na Obr. 21. Pro MBE je také potřeba vysoká čistota materiálu substrátu. Proto se před každou depozicí musí vzorek nejprve vyžít, kdy dojde k desorpci nečistot, které z komory vyčerpáme [17].

3.2.1. Zdroj atomů (Efúzní cela)

Depoziční materiál se v efúzní cele nalézá v zásobníku (kalíšku), který je zahříván dopadem urychlených elektronů. Schéma efúzní cely je na Obr. 7. Termoemisní elektrony jsou získané ze žhaveného wolframového vlákna a jsou urychlovány kladně nabitým potenciálem přivedeným na kalíšek. Dopadající elektrony materiál zahřívají až na teplotu vypařování. Vypařené atomy pak proudí efúzním tokem směrem přes kolimátor na substrát. Část jich je navíc ionizována srážkou s elektrony a vzniklý iontový proud lze přiřadit je úměrný toku neutrálních částic (flux), dle kterého odhadujeme množství deponovaného materiálu [20].

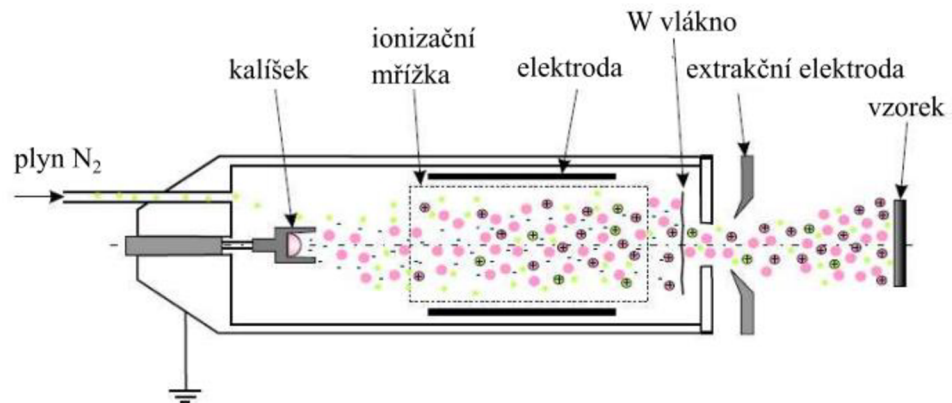


Obr. 7: Schéma uspořádání zdroje atom galia [21].

Vzorek samotný pak také ohříváme, pro zvýšení energie dosedajících atomů, které pak více migrují po povrchu vzorku a vytváří tak na povrchu větší struktury, než za nižší teploty. V našem případě, kdy deponujeme galium, můžeme teplotou ovlivňovat velikost a tím i počet ostrůvků. Samotný počet pak ovlivňuje doba depoziční.

3.2.2. Iontově-atomární zdroj

Pro nitridaci byla použita molekulární svazková epitaxe za pomoci iontového svazku (IBA-MBE – *ion-beam assisted molecular beam epitaxy*). Jedná se o kombinaci elektron-srážkového iontového zdroje s efúzní celou. Do zdroje je napouštěn plyn N_2 . Tyto molekuly se sráží na ionizační mřížce s urychlenými elektrony. V oblasti ionizační mřížky, kde je konstantní potenciál, se elektrony pohybují rovnoměrně přímočaře, čímž se zvyšuje pravděpodobnost srážky s neutrálními molekulami dusíku a zvýšení ionizace. Ionty N_2^+ a N^+ jsou pak záporným extrakčním potenciálem urychleny ven z cely do depoziční komory a fokusovány na vzorek [4]. Tato metoda nám umožňuje dosáhnout energie iontů v rozmezí 20-200 eV [22]. Schéma iontově-atomárního zdroje používaného na ÚFI FSI je na Obr. 8.



Obr. 8: Schéma iontově-atomárního zdroje dusíku pro deposici GaN [4].

3.3. Nitrid Gallitý (GaN)

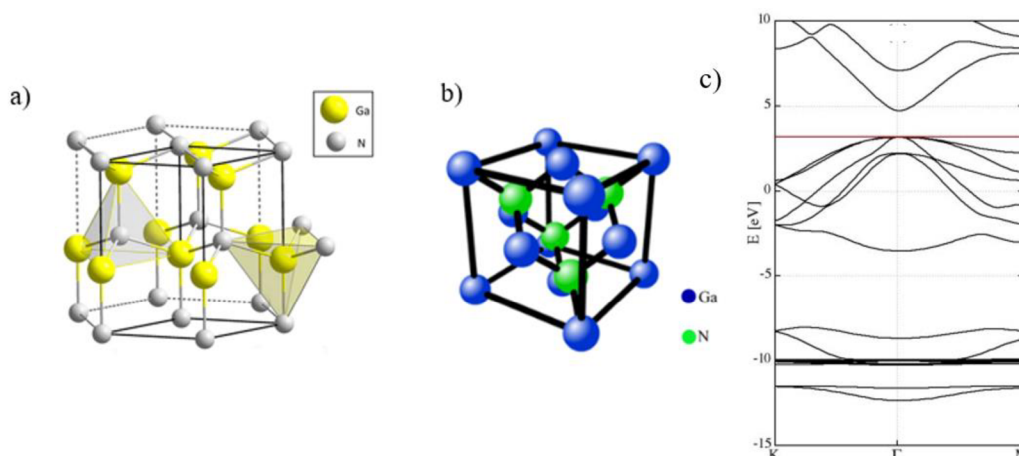
GaN je jedním z nejpoužívanějších polovodičů na světě. Skládá se z galia ze III. skupiny a dusíku ze skupiny V. Jeho hlavní předností je přímý přechod a nízká elektronová afinita⁷, která je přibližně $\chi \approx 2,7 - 3,3$ eV [23]. Nejvíce je spojován s modrou LED diodou, za kterou byla v roce 2014 udělena Nobelova cena [1]. Jeho využití je však mnohem širší, využívá se například pro tranzistory, piezoelektrické nanodráty, nebo pro snížení výstupní práce u elektronových trysek. Ač je v polovodičovém průmyslu široce užíván, stále nejsou známy některé jeho vlastnosti a obzvláště monovrstvy GaN (či jiných nitridů s prvky ze III. skupiny) jsou dále zkoumány [24].

3.3.1. Struktura GaN

Nitrid gallitý vytváří krystalickou strukturu, kdy se nejčastěji formuje do wurtzitické (šesterečné) mřížky. V ní se nad sebou vyskytují galiové a dusíkové roviny. Model takovéto krystalické struktury je na Obr. 9. GaN také může tvořit nestabilní sfaleritové (kubické) formy. Nitridy vykazují vysokou tepelnou odolnost díky širokému zakázanému pásu. Teplota tání pro GaN je $T_t > 1973$ K [25]. Díky širokému zakázanému pásu je také možné krystal dopovat a docílit tak vzniku *p*-typu či *n*-typu GaN. Mřížkové konstanty

⁷ Afinitou rozumíme množství energie, které se uvolní, když neutrální atom získá elektron z vnějšku. Atomy s malou afinitou váží elektrony jen málo a snadno vytváří kationty.

pro Wurtzitickou strukturu jsou $a = 0,319$ nm (vzdálenost mezi atomy v jedné rovině) a $c = 0,519$ nm (vzdálenost mezi dvěma rovinami) [26].



Obr. 9: Struktura a) wurtzitické mřížky [27], b) kubické mřížky krystalu GaN [28], c) pásové struktury GaN [29].

Na Obr. 9 c) je pomocí výpočtů DFT⁸ – *density-functional theory* zobrazena pásová struktura GaN, kdy v části a) můžeme vidět přímý přechod, který je u GaN příčinou jeho unikátních vlastností. Díky přímému přechodu není potřeba k emisi elektronu rozkmitání mřížky pro excitaci povrchového fononu. Tedy všechna dodaná energie se spotřebuje přímo na přechod z valenčního do vodivostního pásu.

3.3.2. Emisivita GaN

Emisivita GaN bývá často charakterizována proudovou hustotou J vztaženou na napětí elektrického pole E ; k zastupuje všechny konstanty, které ve výrazu vystupují [30]

$$J \propto k \cdot E. \quad (4)$$

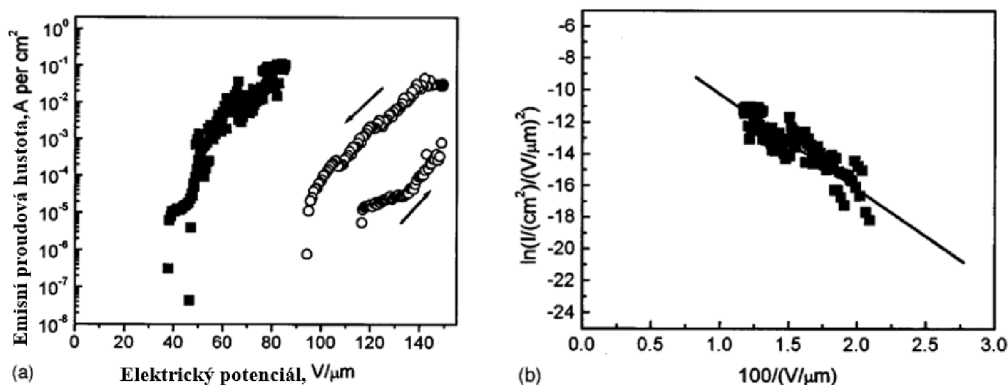
Proudová hustota je nejčastěji udávána v jednotkách A/cm² a intenzita napětí elektrického pole v jednotkách V/m. Křivky I - V charakteristiky lze popsat zjednodušeným Fowler-Nordheimovým výrazem

$$I = aV^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right), \quad (5)$$

kde I je měřený proud, V je použité napětí, a a , b jsou použité fitovací parametry [31].

Protože studená emise je způsobena kvantovými tunelovacími jevy, existuje zde prahová hodnota elektrického napětí, pod jejíž hodnotou k emisi nedochází. U GaN je emisivita zpravidla měřena v řádu μ V. Pro dosažení co nejvyšší emisivity je potřeba nízké prahové napětí a vysoká proudová hustota. Samotná emisivita se pak charakterizuje Fowler-Nordheimovým diagramem, kdy pro kovy dochází k takzvanému F-N tunelování.

⁸ DFT – *density-functional theory*. Jedná se o výpočetní metodu používající kvantově mechanické modelování, pomocí které je možné modelovat elektronovou strukturu různých látek. Tyto mnohaelektronové systémy se řeší pomocí funkcionalů, zde konkrétně prostorově závislé elektronové hustoty.



Obr. 10: (a) Měření proudové hustoty v závislosti na vnější poli, (b) Fowler-Nordheim diagram pro GaN na substrátu Si (111) [32].

Měření elektronové emise bylo provedeno skupinou I. Berisheva na vzorcích GaN nanosené na Si(111) pomocí MBE metody elektron-synchrotronové rezonance. Jednotlivé takto připravené GaN struktury měly průměr kolem 100 nm. Na Obr. 10 (a) je výsledná I - V závislost a na Obr.10 (b) pak F-N diagram. Měřením bylo zjištěno prahové napětí elektronové emise o velikosti 40 až 90 V/ μ m a emisní proudová hustota dosahovala 100 mA/cm² [32].

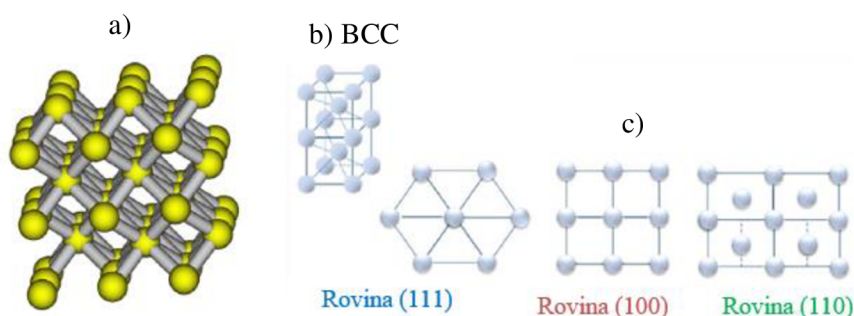
O 6 let později, v roce 2004 byla měřena emise GaN na vzorku křemíku (100) s vrstvou amorfního GaN připravené pomocí metody depozice s asistencí iontového svazku (IBAD – *ion beam-assisted epitaxy*), díky čemuž vznikl na mikroskopickém měřítku drsný povrch. Vzniklé struktury vykazovaly prahové napětí 1,2 V/ μ m při stejné proudové hustotě 100 mA/cm² [33]. Tyto výsledky ukazují, že použitá metoda je dobrou cestou pro výrobu podobných nanostruktur pro využití při studené emisí.

3.4. Wolfram

Wolfram je prvek s protonovým číslem 74 a řadí se mezi kovy. Je světle šedý až stříbrný, lesklý a má velmi vysokou teplotu tání (3422 °C). To je hlavní důvod, proč se tento kov používá k výrobě katod pro termální elektronovou emisí. Výroba wolframu je kvůli jeho vysoké teplotě tání a tvrdosti dosti náročná. Z důvodu jeho vysoké teploty tání nelze využít klasického tavení ve vysoké peci. Používá se různých chemických reakcí, kdy se postupně rozkládá ruda na další sloučeniny wolframu, až se získá oxid wolframu WO₃. Čistý wolfram se pak získá pomocí redukce ve vodíkové atmosféře za teploty 850 °C, kdy ale vznikne pouze ve formě velmi čistého prášku [34]. Wolframové dráty, ze kterých jsou elektronové katody vyrobeny, se pak vyrábí slinováním tohoto prášku, což je další velice složitý proces a je velice těžké vyrobit wolframový drát s konkrétní krystalovou strukturou [35]. Slinování navíc dochází k velkému vnitřnímu pnutí v materiálu.

Wolfram má pouze jednu stabilní krystalovou strukturu a to prostorově centrovanou BCC – *body-centered cubic* mřížku. Model BCC mřížky je na Obr. 11 b). Z této mřížky se však dá vytvořit různě orientovaný povrch, a to řezem podle rozdílných krystalických

rovin⁹. Základní roviny wolframu pak jsou (111), (100) a (110). Tyto roviny jsou nakresleny na Obr. 11 c). Meziatomová vzdálenost wolframu je $a = 3,187 \text{ \AA}$ [36]. Model krystalové struktury je pak na Obr.11 a).

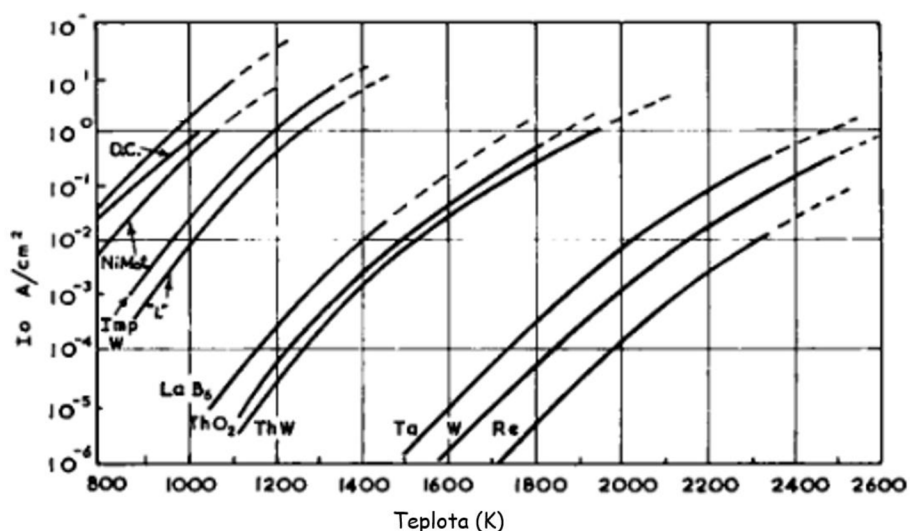


Obr. 11: a) Model krystalové struktury wolframu, b) BCC mřížka wolframu, c) roviny s různými Millerovými indexy pro krystal wolframu [36].

3.4.1. Emisivita elektronů z wolframu

Wolfram je znám a používán především díky vhodným vlastnostem pro termální elektronovou emisi. Rozšířen je od konce devatenáctého století, kdy se začalo využívalo rozžhaveného wolframového vlákna v žárovkách k osvětlování. V dnešní době se využívá pro množství různých aplikací, kdy se využívá pro jeho vysoký bod tání, chemickou odolnost či tvrdost [34]. Významné využití našel v oblasti v elektronové mikroskopie jako termoemisní zdroj elektronů, např. ve formě Schottkyho katody (viz podkapitola 1.1.3).

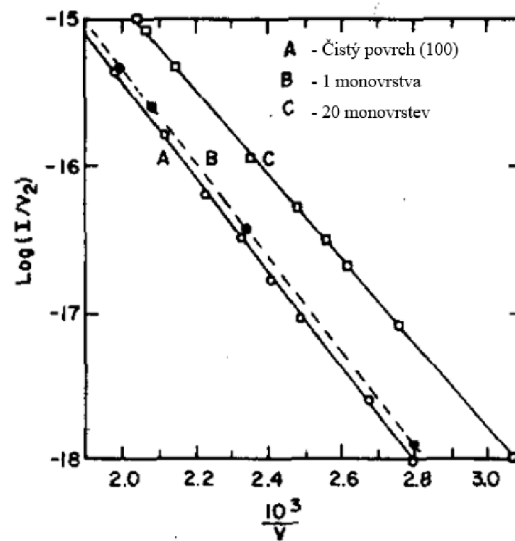
Termoemise elektronů z wolframu získána experimentálně je zobrazena na Obr. 12. Ze závislosti vyplývá, že pro čistý wolfram při teplotě kolem 2400 K je proudová hustota elektronů v řádu stovek mA/cm² [37]. Emisivita je úměrná této proudové hustotě.



Obr. 12: Závislost proudové hustoty na teplotě pro různé materiály [37].

⁹ Krystalické roviny se značí pomocí Millerových indexů. Ty vzniknou jako průsečíky rovin atomů s krystalografickými osami.

Jako z jiných kovů, i z wolframu je možná studená emise. První měření byla prováděna již ve třicátých letech, po sestrojení prvního elektronového mikroskopu se studenou katodou. Stejně jako u polovodičů se studená emise (emisní proud) nejčastěji charakterizuje F-N diagramem, který popisuje změnu tunelovací proudu v závislosti na přiloženém napětí [38]. Roku 1967 bylo provedeno měření závislosti čistoty povrchu wolframu (100) na emisi elektronů z povrchu. Bylo zkoumán rozdíl mezi čistým povrchem wolframu a na povrch nanesenou nanovrstvou wolframu. Povrch vzorku nikdy nedokážeme dokonale vyčistit a nanesené vrstvy zlepšují čistotu povrchu. Depozice vrstev byla prováděna metodou PVD. Na Obr. 13 můžete vidět, jak vyšlo měření emisivity v závislosti na čistotě. Pro 20 monovrstev je emisivita díky přesnějšímu povrchu vyšší než pro mechanicky čištěný povrch (100) [39].



Obr. 13: F-N závislost studené emise pro A) čistý povrch wolframu v rovině (100), B) nanesenou 1 monovrstvu wolframu a C) 20 vrstev [39].

Také struktura povrchu ovlivňuje studenou emisi. 1D struktury vykazují díky kvantovým jevům jiné vlastnosti než objemový materiál. Studená emise pro 1D struktury je obecně vyšší než pro 3D materiál. Pro wolframové nanodráty bylo při studené emisi [40] dosaženo proudové hustoty $0,35 \text{ mA/cm}^2$ při prahovém napětí $2,5 \text{ V/}\mu\text{m}$.

3.5. Charakteristika studené emise

„Charakteristika jednotlivých povrchů a nanostruktur se popisuje faktorem zesílení pole β , efektivní plochou emise α a spouštěcím elektrickým polem E_{on} ,“ uvádí Horák [4]. Faktor zesílení β je způsoben anomálií povrchu. Je zaveden, protože experimentální data dávají o dva řády vyšší hodnoty než jaký je teoretický předpoklad při výpočtu za použití Fowlerovy-Nordheimovy rovnice (2). Tato anomálie se dá popsat modelem, kdy GaN nanokrystaly aproximujeme koulemi o poloměru r a nábojem Q , která leží nad povrchem substrátu ve výšce h . Při této aproximaci lze závislost emisního proudu na elektrickém poli E popsat rovnicí

$$I = 1,54 \cdot 10^{-6} \alpha \frac{\beta^2 E^2}{t^2(y)\phi} \exp \left[-6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \vartheta(y) \right], \quad (6)$$

kde I je emisní proud, α je efektivní plocha emise (cm^2), β je koeficient zesílení a Φ je výstupní práce (eV) [4]. Vnější elektrické pole E , jehož změnou budíme emisní proud, je v jednotkách (V/cm). Při vynechání funkcí $t(y)$ a $\vartheta(y)$ vzniká chyba maximálně 5 % a při této aproximaci můžeme po substituci vyjádřit závislost $\ln \left(\frac{I}{E^2} \right)$ na $\frac{1}{E}$ takto

$$\ln \left(\frac{I}{E^2} \right) = \frac{-b}{E} + a. \quad (7)$$

Faktor zesílení pole β pak můžeme určit z koeficientu b a výstupní práce Φ jako

$$\beta = 6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{b} \quad (8)$$

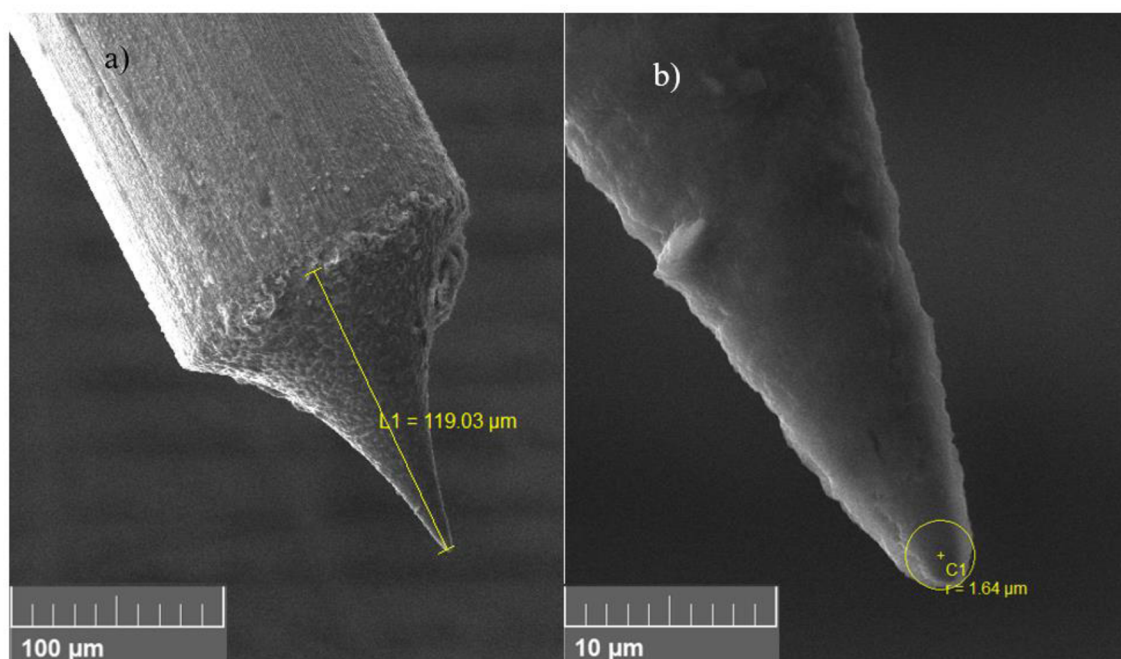
a efektivní plochu emise α určíme z koeficientů a , b a výstupní práce Φ pomocí

$$\alpha = 9,50 \cdot 10^{-3} \frac{ab^2}{\phi^3}. \quad (9)$$

Spouštěcí elektrické pole E_{on} je pak určeno z prahové hodnoty, kdy začíná procházet emisní proud I , který měříme [4].

4. Výroba wolframových hrotů

Pro růst nanokrystalů GaN na wolframové emisní trysky bylo zapotřebí se nejprve naučit techniku výroby wolframových hrotů. Cílem práce popsané v této kapitole bylo zvládnout výrobu dostatečně krátkého a zároveň ostrého hrotu s průměrem $d < 100$ nm. Vlivem velkého vnitřního pnutí ve wolframových drátech, ze kterých je hrot vyráběn, se dlouhé hroty mohou snadno zkroutit, což znemožní umístění GaN krystalu na jeho hrot. Způsob měření délky a průměru jsou na Obr. 14. Průměr špičky a délka hrotu lze měřit použitím SEM zařízení. Pro analýzu hrotů byly použity dva různé přístroje, a to Vega a Lyra, oba od firmy Tescan. Vega se nachází na ústavu FSI a Lyra je v prostorách CEITEC¹⁰. Měření bylo prováděno urychlovacím napětím 20 kV, zorným polem 5, 50, či 500 μm a detektorem sekundárních elektronů.



Obr. 14: Měření geometrických parametrů wolframového hrotu: a) délka hrotu, měřena od úpatí a b) průměr hrotu.

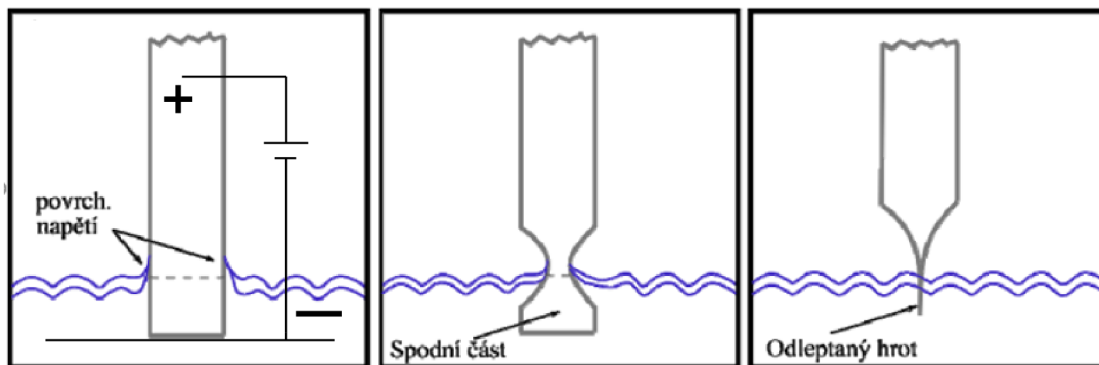
Na fakultě strojního inženýrství se k výrobě wolframových hrotů používá přístroj využívající elektrochemické leptání, který práci usnadnil.

4.1. Elektrochemické leptání

Pro výrobu hrotů z wolframových drátů bylo užito elektrochemického leptání. To oproti čistě chemickému leptání umožňuje proces rychle přerušit. Po vytažení drátu z chemické lázně by se leptání okamžitě nepřerušilo a hrot by se začal tupit. Proto je vhodnější elektrochemické leptání, kdy lze proces řízeně přerušit odpojením napětí. Také se tímto procesem snadněji ovládá a kontroluje. Byla použita metoda, která se nazývá

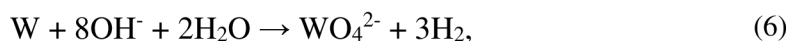
¹⁰ CEITEC – *Central European Institute of Technology* je interdisciplinární výzkumné centrum zaměřené na vědy o živé přírodě, pokročilé materiály a nanotechnologie, nacházející se v Brně. Zařízení Lyra je konkrétně v prostorách CEITEC Nano Research Infrastructure.

„Drop off“, kdy na konci procesu spodní část drátku odpadne [41]. Protože má wolfram s vodou nižší povrchovou energii než se vzduchem, vytvoří se při ponoření tenkého drátu výrazný meniskus. Při procesu pak dochází k odleptávání nejrychleji v místě menisku, tedy na rozhraní tekutiny a vzduchu. Díky tomu se v jednom místě drát rozdělí na dvě části a ponořená spodní část na závěr leptání odpadne. Takto vznikne na konci velmi ostrý hrot. Proces vytvoření menisku a odpadnutí spodní části je schematicky znázorněn na Obr. 15.



Obr. 15: Schéma principu leptání wolframového hrotu [42].

Samotná chemická reakce lze popsat rovnicí



kde potřebná OH skupina vznikne z hydroxidu sodného či draselného [42]. Na wolframový drát je třeba přivést kladný potenciál. Tento drát pak slouží jako anoda. Dále je potřeba do roztoku hydroxidu ponořit drát obepínající dno kádinky, sloužící jako katoda. Při správném zapojení a sepnutí obvodu pak vidíme v roztoku bublinky vodíku, který uniká do okolí. Po sepnutí také proud pomalu klesá, jak se drát odleptává. Na závěr, ve chvíli kdy drát odpadne, napětí skokově klesne. Přístroj na elektrochemické leptání (Obr.16) při této skokové změně vypne proud v obvodu. Citlivost reakce na tuto změnu, která je úměrná počátečnímu proudu, můžeme nastavit potenciometrem.



Obr. 16: Přístroj pro řízení proudu pro výrobu wolframových hrotů.

Před samotným procesem byly dráty wolframu očištěny 5% roztokem izopropylalkoholu a část hrotů byla omyta destilovanou vodou po procesu. Pro výrobu byl použit wolframový drát o průměru 0,125 mm.

4.2. Hledání vhodných parametrů

Délka a průměr hrotu jsou závislé na více proměnných, které je potřeba optimalizovat. Mezi hlavní parametry patří závislost na hloubce ponoru, teplotě, koncentraci a napětí [43]. Námi užitá zařízení nás omezovalo na měření prvních tří uvedených parametrů, protože napětí (potažmo počáteční proud) bylo závislé na citlivosti detekce přístroje pro závěrečné vypnutí. Při malém počátečním proudu se často přístroj vypínal sám, dříve, než došlo k odpadnutí. Při moc vysokém napětí přístroj pokračoval v leptání dál i po odpadnutí spodní části, čím docházelo k otupení hrotu. Zbývající tři parametry jsou následně diskutovány.

4.2.1. Koncentrace a typ roztoku

Leptání bylo provedeno ve dvou různých roztocích hydroxidu, konkrétně v KOH a NaOH. Pro NaOH byly zkoušeny dvě koncentrace, pro KOH pouze jedna. Cílem bylo najít vhodný hydroxid a jeho koncentraci pro přípravu ideálního wolframového hrotu. Leptání bylo prováděno za teploty 20 °C a při ponoru hrotů 2 mm pod hladinu. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 1. KOH mělo koncentraci 2 moly. NaOH mělo koncentrace 2,6 a 4 moly. V Tabulce 1 je uvedena jen koncentrace 2,6 mol, protože pro 4 molární roztok byl průměr všech hrotů větší než 1 μm. Cekem bylo vyhotoveno a proměřeno 20 vzorků.

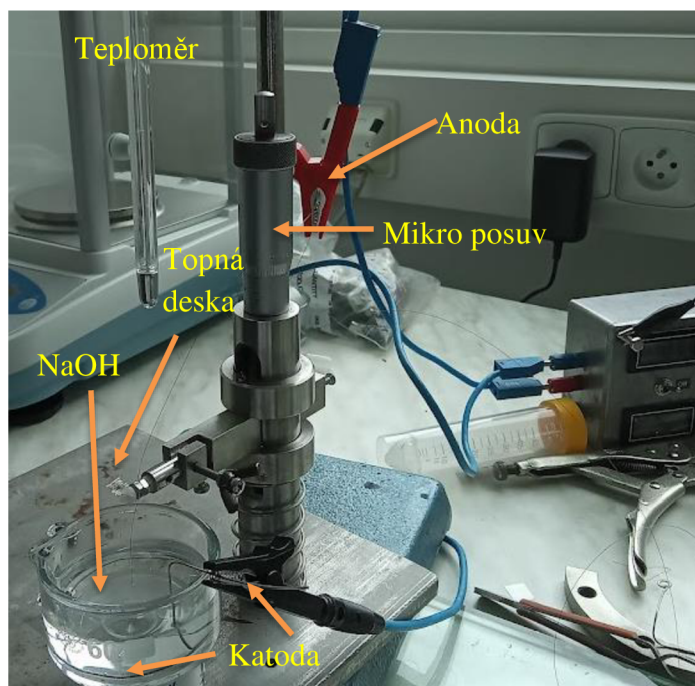
Tabulka 1: Porovnání průměru špičky a délky hrotů

	KOH	NaOH	Rozdíl v %
Průměr (nm)	323±332	468±545	44 %
Délka (μm)	292±82	167±81	75 %

Vypočtené nejistoty jsou na hladině 95 % spolehlivosti. Jak lze vidět, průměr hrotu je větší přibližně o 44 %, zatímco délka je větší o 75 %. U obou roztoků šlo dosáhnout požadovaných průměrů špičky pod 50 nm (pro KOH u 5 případů z 20, u NaOH u 7 případů z 20). Pro KOH bylo náročné dosáhnout délky hrotu pod 200 μm (2 případy z 20 oproti 50% úspěšnosti u NaOH). Z naměřených dat nám vychází, že typ roztoku ovlivňuje převážně délku hrotu, na ostrost mají vliv převážně jiné parametry. V dalším tedy budeme uvažovat pouze 2,6 molární roztok NaOH. Vzhledem k nejistotám při měření průměru hrotu nelze z hodnot nic validního vyvodit.

4.2.2. Vliv teploty

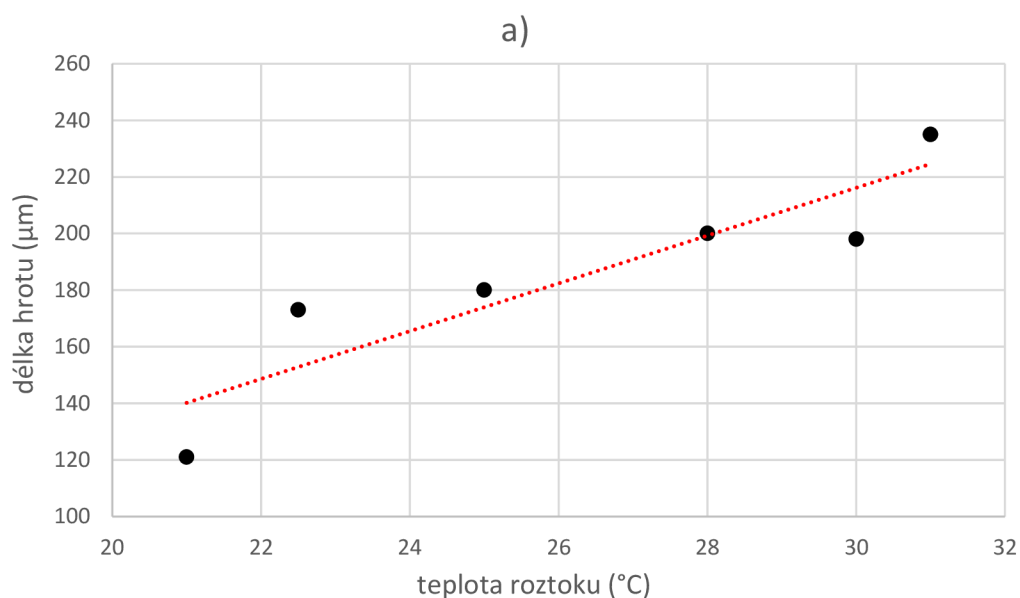
Jako další byla studována teplotní závislost. Aparatura s nastavitelnou teplotou pro výrobu hrotů je na Obr. 17. Při výrobě wolframových hrotů byl teploměr ponořen do roztoku NaOH. Anoda je připevněna na drát wolframu, který je pomocí mikro posuvu ponořen do roztoku s přesností na desetiny milimetru. Elektrický proud je přiváděn pomocí přístroje pro řízení proudu, viz Obr. 16.

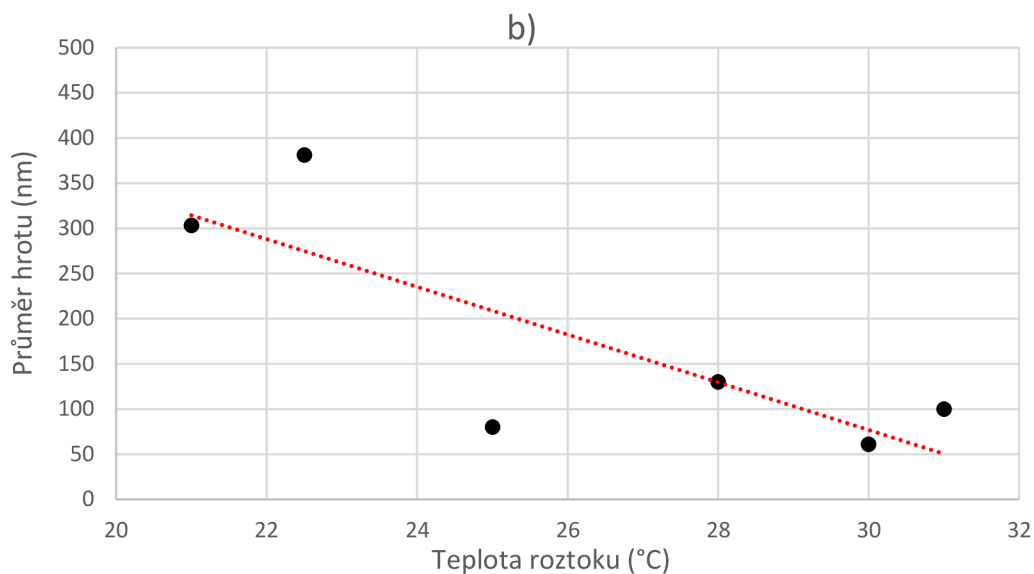


Obr. 17: Aparatura pro výrobu wolframových hrotů v sestavení pro studium teplotní závislosti.

S teplotou se mění vodivost v roztoku, stejně jako samotná rychlost leptání. Pokojová teplota v laboratoři byla 20 °C, za této teploty byla vyráběna většina hrotů. Pro měření teplotní závislosti jsme aparaturu položili na ohřívací stolicí. Udávaná teplota je teplotou roztoku, ve kterém dochází k leptání. Pro teplotní závislost bylo použito 2,6 molární roztok NaOH. Hrot byl vždy ponořen 2,5 mm pod hladinu.

Se zvyšující se teplotou lineárně roste délka hrotu, viz Obr. 18 a). Pro teplotní závislost průměru hrotu se se zvyšující teplotou průměr hrotu snižuje. Pro vyšší teploty tedy vzniká hrot ostřejší, viz Obr. 18 b).





Obr. 18. Změřená závislost a) délky hrotu, b) průměru hrotu na teplotě roztoku. Hroty byly leptány za teploty 20°C v 2,6 molárním roztoku NaOH při ponoru 2,5 mm.

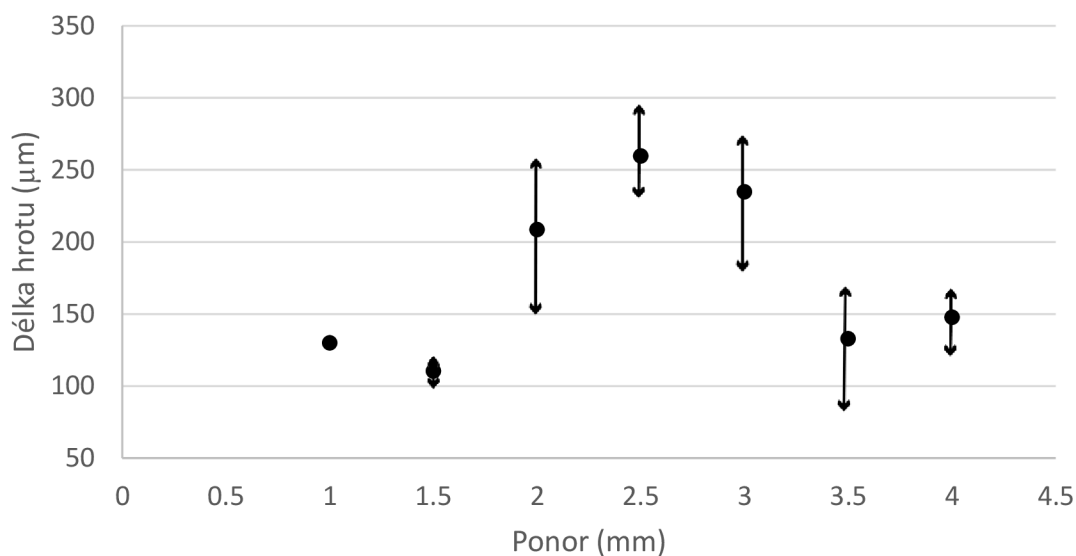
Pro roztok NaOH je, vzhledem k celkově krátkým hrotům, lepší volit teplotu nad 26 °C, kdy je průměr hrotu často menší než 200 nm, protože i pro tyto vyšší teploty bylo dosaženo hrotů kratších jak 200 μm . Pro leptání v KOH je vhodné kvůli celkově delším hrotům volit pokojovou teplotu pod 23 °C.

4.2.3. Vliv ponoření drátu pod hladinu

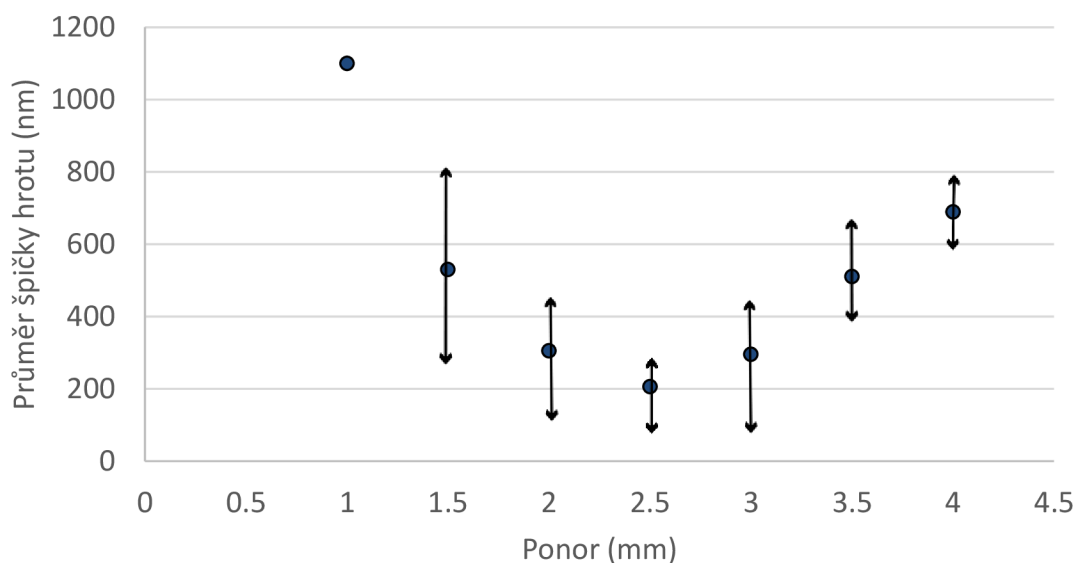
Bezespору klíčový parametr je hloubka ponoření¹¹ drátu na počátku leptání. Pokud je ponoření moc velké, pak je dolní část (zbytek před upadnutím) velká a dojde k odtržení před doleptáním hrotu. Naopak, při malém ponoru dochází pouze k odleptání hrotu a žádná část neodpadne. Závislost délky hrotu na ponoru jsou vynesena na Obr. 19 a). Závislost průměru hrotu na ponoru je na Obr. 19 b).

¹¹Jako hloubku ponoru označujeme délku ponořené části wolframového drátu v roztoku hydroxidu. Je měřena od menisku vzniklého na hladině při ponoření drátu až po dolní konec drátu.

a) Závislost délky hrotu na ponoru



b) Závislost průměru hrotu na ponoru



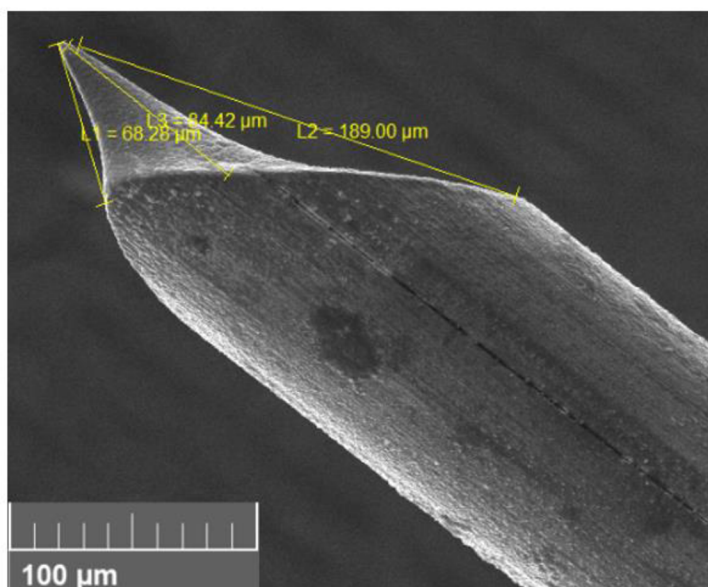
Obr. 19: a) Závislost délky hrotu a b) závislost průměru špičky hrotu na ponoru.

Jak lze vidět, délka hrotu má maximum při ponoru 2,5 mm. To se dá vysvětlit dříve popsáním mechanismem leptání, kdy při malém ponoření se odleptá celá ponořená část a zůstane pouze hrot (není rozdíl v rychlosti leptání v menisku a v objemu roztoku), tedy k odpadnutí spodní části vůbec nedojde. Při velkém ponoření hrotu je naopak spodní část velká tak, že její gravitační síla způsobí uškrtnutí spodní části. Kvůli tomu nedojde k tak velkému natažení a získáme hrot krátký. Naopak průměr hrotu je pro ponor 2,5 mm pod hladinu v průměru nejmenší. To se dá vysvětlit obdobně. Když je hrot dlouhý přibližně

2,5 mm, odpadající zbytek působí „střední“ silou, a tato síla je velká tak akorát k tomu, že je drát vytáhnut do ostré špičky.

4.2.4. Další parametry

Jak již bylo zmíněno, jako jeden z klíčových parametrů je také použité napětí, které v našem případě nešlo ovlivnit. Ze závislosti délky či průměru hrotu na počátečním proudu nic nevyčteme, rozložení se zdá být náhodné. Nicméně jsou tu i další parametry, které nebyly vzaty v úvahu, a které výrobní techniku nejspíše významně ovlivňují, jako například krystalická struktura ve stříhu drátu, styl ustřížení drátu nebo také způsob utržení odpadávající části. Během procesu leptání docházelo k situaci, kdy drát neodpadl sám a bylo potřeba přístroj pustit znovu (a ihned pak došlo k odpadnutí ponořené části). Jaké mechanismy toto nesamovolné odpadávání ovlivňují nebylo zjištěno. Stejně tak leptání závisí na způsobu odstřížení, které bylo prováděno ručně pomocí malých kleští na dráty. Toto odstřížení bylo nahodilé (od ruky), tedy pokaždé byl drát odstřížen trochu jinak. Stejně tak na to může mít vliv samotný materiál – například pnutí ve wolframovém drátu. Taktéž bylo pozorováno, že hroty nebyly dokonale válcově symetrické. Často byla jedna strana hrotu delší než druhá. Tato anomálie byla způsobena tím, že anoda v roztoku hydroxidu nebyla orientována vodorovně. Často se stávalo, že jedna strana kruhu byla výš než strana druhá a to ovlivnilo výsledný tvar hrotu, jak lze vidět na Obr. 20.



Obr. 20: Nesymetrie hrotu způsobená naklopení anody v kádince. Pozorováno SEM zařízením Lyrá.

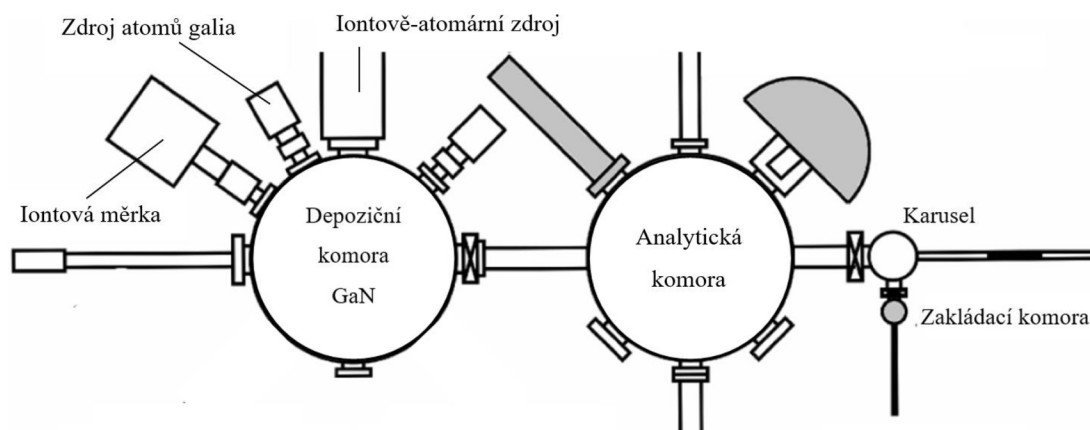
Malých průměrů hrotů může být dosaženo i pro různá ponoření, stejně tak pro různé počáteční proudy a různou teplotu. Ideální hodnoty pak jsou leptání v 2,6 molárním roztoku NaOH za pokojové teploty a ponoření 2,5 mm pod hladinu. Z dat vyplývá, že námi nastavené hodnoty určují, jaké parametry hrotu dostaneme nejčastěji. Detailnější měření leptání wolframových hrotů je prezentováno v práci [43].

5. Depozice Ga, GaN

Dalším cílem této práce, bylo zjistit vhodné podmínky pro depozici GaN nanokrystalů na leptané wolframové hroty a změřit jejich elektronovou emisivitu. Depozice je prováděna metodou napařování Ga a následné postnitridace nízkoenergiovými ionty v podmínkách UHV.

5.1. UHV aparatura

Na fakultě FSI na ústavu fyzikálního inženýrství je umístěn komplex depozičních UHV komor tvořený základací komorou, Karuselem a dvojicí komor (depoziční a analytickou). V analytické komoře se nachází XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*, detektor pro rentgenovou spektroskopii a druhá (depoziční) komora je vybavena zdrojem atomů galia a iontově-atomárním zdrojem, pro depozici iontů dusíku. Schéma UHV komplexu naleznete na Obr. 21.



Obr. 21: Schéma UHV aparatury pro depozici a analýzu GaN nanokrystalů na VUT FSI ÚFI [21].

Pro vložení vzorku je zapotřebí speciálního držáku vzorku (paletky). Na tuto paletku, jejíž fotografie je na Obr. 23, máme připevněné topné tělísko z PBN – *pyrolytic boron nitride* (Obr. 22), které můžeme zahřívat na potřebnou teplotu průchodem elektrického proudu. To umožní žíhání¹² vzorku, a také provedení teplotní charakteristiky růstu GaN nanokrystalů.



Obr. 22: Ilustrační obrázek PBN tělíska [44].

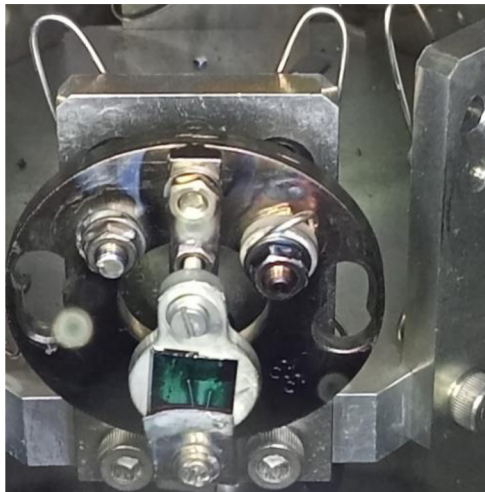
V depoziční komoře je dosahován základní tlak $p_0 = 3 \cdot 10^{-8}$ Pa. Tlak je zajišťován pomocí soustavy vakuových vývěv, a to rotační scroll vývěvou, turbomolekulární

¹² Žíhání je proces, kdy zahříváme vzorek (aparaturu,...) na vysokou teplotu (stovky °C), čímž se začnou uvolňovat usadlé atomy vzduchu a jiných nečistot. Ty se z komory odčerpají a my tak získáme čistý vzorek či povrchy uvnitř aparatury. Hlavním problémem pro vakuum je vzdušná vlhkost, které se zvýšením teploty zbavíme velmi efektivně.

vývěvou a nízkého tlaku pak pomáhá dosáhnout sublimační vývěva. Tlak v komoře je měřen pomocí Iontové měřky.

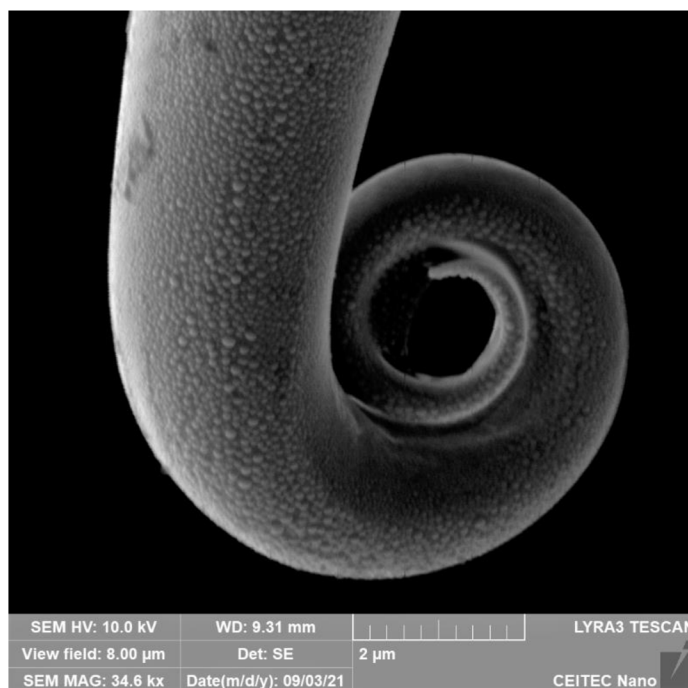
5.2. Depozice galia na wolframové hroty

Nejprve bylo zapotřebí dostat na wolframové hroty kapičky galia a zjistit depoziční parametry. Velikost a počet nanokrystalů závisí na teplotě, proudu nanášených atomů a době depozice. Očekávali jsme však, že se wolfram může chovat podobně jako měď a že galium by do wolframového hrotu mohlo difundovat. Pro depozici na měď je tedy zapotřebí na povrch nejprve nanést vrstvu grafenu a až na ni deponovat galium. Nejprve tedy bylo zapotřebí nalézt postup, jak galium na substrát dostat. Díky zkušenostem depozice galia na křemíkový substrát jsme se rozhodli pro tyto počáteční hodnoty depozice: teplota vzorku 200 °C, doba depozice 2 hodiny, flux 77 nA. Flux, neboli proud nabitých částic je měřen pomocí Faradayovy sondy, umístěné 42 mm pod paletkou. Flux je pak úměrný celkovému emisnímu proudu atomů galia. Na Obr. 23 je fotografie paletky se vzorkem. Mezi wolframové hroty a PBN tělísko byl přidán křemíkový wafer (111), aby šla vidět stopa galiových atomů na známém substrátu pro referenční měření.



Obr. 23: Wolframové hroty na paletce v UHV komoře. Modrozelené zbarvení okolo hrotů indikuje nadeponované galium na křemíkový substrát.

Hned první depozice byla úspěšná a na wolframu se objevily galiové kuličky. SEM snímek tohoto hrotu pokrytého kuličkami galia je na Obr. 24. Lze také vidět zatočení špičky hrotu, což nás přivedlo na úpravu procesu leptání a zkoumání některých ze závislostí. Paralelně s depozicemi galia tak bylo zkoumáno, jak vyrobit hroty kratší.



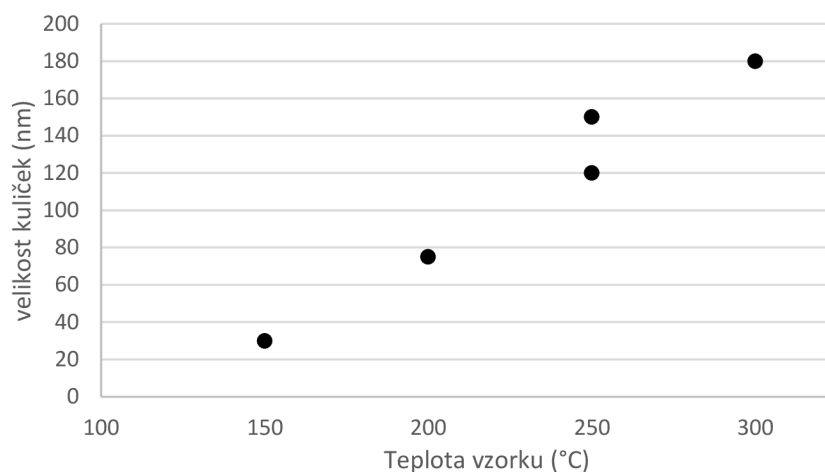
Obr. 24: Snímek první depozice galiových kuliček na wolframový hrot.

Po úspěšném nanesení jsme začali zkoumat závislost velikosti kuliček na teplotě depozice. Vyšší teplota vzorku zvyšuje střední volnou dráhu atomů na povrchu, což znamená, že atom galia při dopadu na wolfram migruje po povrchu delší dobu než při nižší teplotě. To přímo ovlivňuje velikost a počet galiových kuliček. Ty totiž preferenčně vznikají na povrchových poruchách materiálu, či na různých nečistotách¹³. Nicméně je pro atomy energeticky mnohem výhodnější se spojit do již vzniklého klastru (galiové kuličky nebo jejího zárodku). Zvýšením střední volné dráhy tedy zajistíme větší vzdálenost vzniklých klastrů. Za vyšší teploty tedy máme kuličky dále od sebe a větší. Hustotu pokrytí (počet kuliček) pak může ovlivňovat doba depozice. Před provedením experimentu jsme očekávali, že budeme studovat i tuto závislost, nicméně nastavená hodnota 2 hodin depozice se ukázala jako vhodná pro další pokračování. Také díky podobnosti s výsledky depozice galia na křemík dokážeme odhadnout, jak depozici nastavit. Paralelně s depozicemi byl vyráběn lepší držák na wolframové hroty, aby směřovali špičkou ke kolimátoru.

5.2.1. Teplotní závislost velikosti galiových struktur

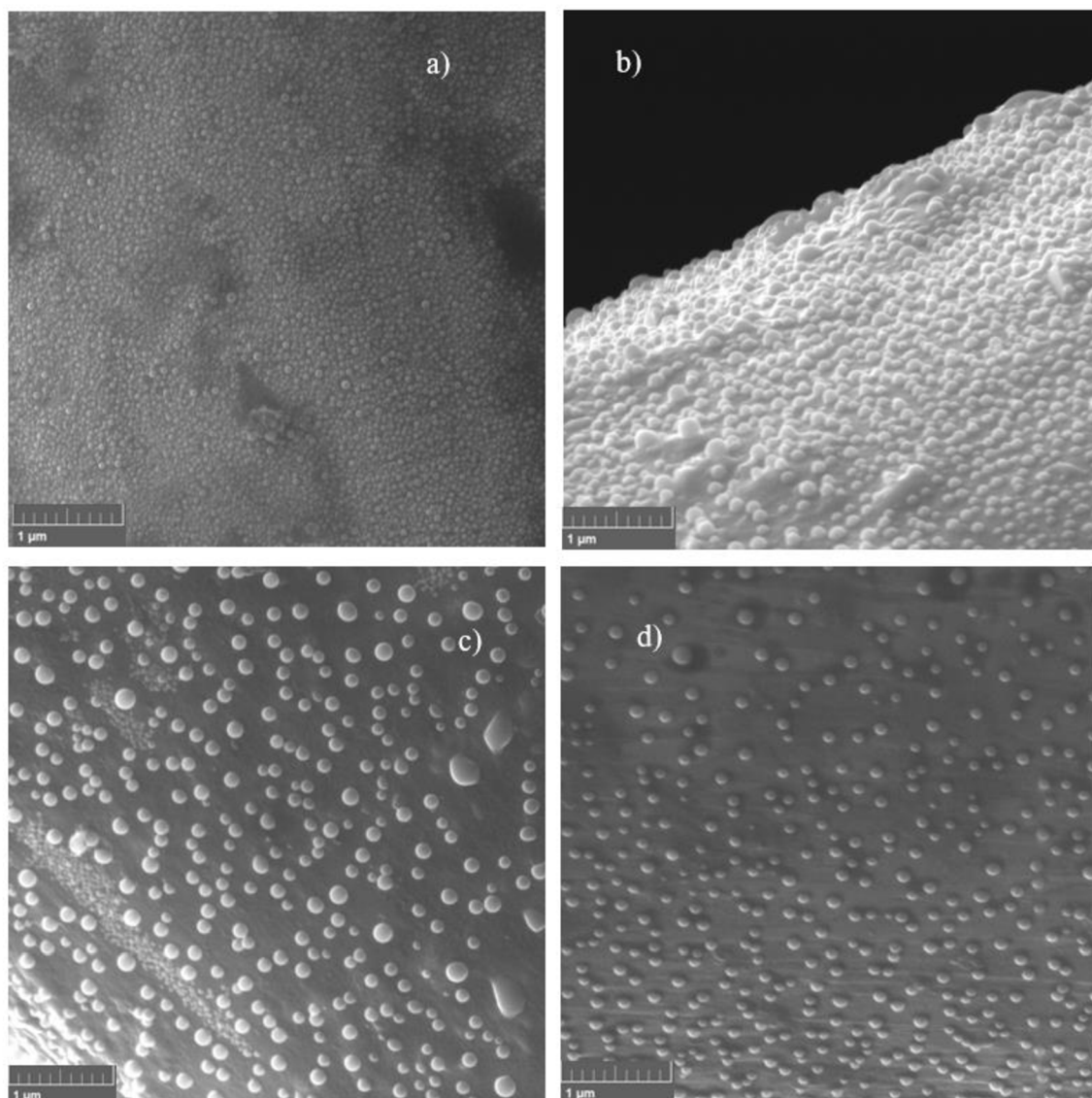
Teplota vzorku byla nastavena postupně na 150, 200, 250 a 300 °C. V grafu níže vidíte průměrnou velikost kuliček, které byly na vzorcích pozorovány. Po depozici bylo provedeno pozorování struktur na SEMu řady Lyra od společnosti Tescan v prostorách laboratoře CEITEC nano. Průměrná velikost kuliček byla určena z dvaceti náhodně zvolených struktur na 2 různých snímcích téhož hrotu. Pro teplotu 250 °C byly měření provedeny dvě, ty jsou uvedeny na Obr. 25.

¹³ To je mimo jiné důvod, proč potřebujeme vzorek čistý a proč dáváme vzorky vyžítat.



Obr. 25: Závislost velikosti kuliček na teplotě vzorku

Jak lze vidět, jedná se o lineární závislost s rovnicí $y = 1,027x - 125$. Na y-ose je vynášena průměrná velikost kuliček v nm a na x-ose teplota ve °C. Nejistota u velikosti teploty je menší než 20 %. Rozdílná velikost kuliček pro 250 °C může být způsobena touto nejistotou, ale také množstvím poruch a nečistot na vzorku, nebo lehce jinými podmínkami při depozici. Například proud dopadajících částic (flux) v čase kolísá. To vše lehce ovlivňuje velikost i četnost kuliček na vzorku, nicméně lineární závislost je zde zřejmá. Změřená závislost pak platí i pro galiové nanokrystaly, které velikost galiových struktur přejímají. Vhodná velikost 75 nm vychází pro teplotu 200 °C. Tuto teplotu jsme použili pro následnou výrobu nanokrystalů GaN.

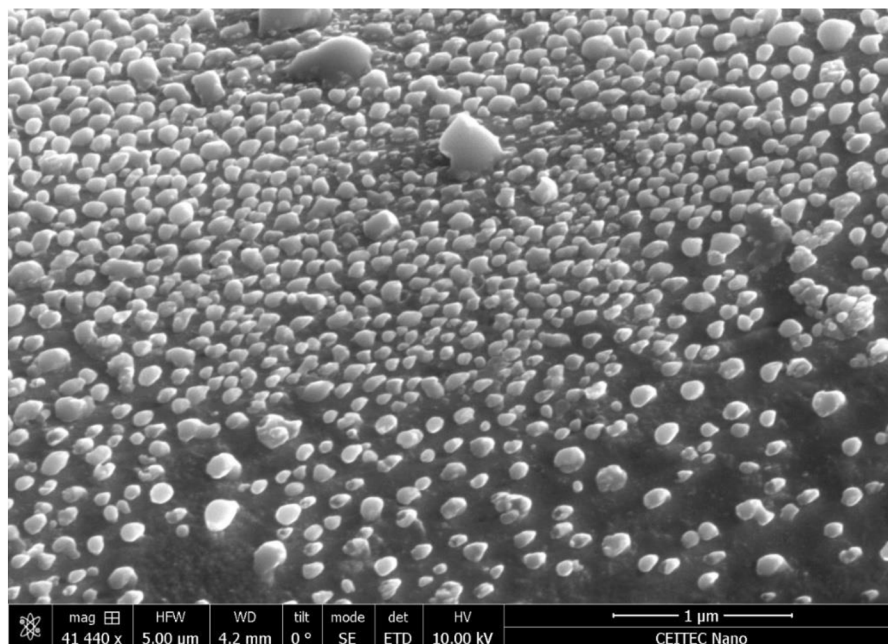


Obr. 26: SEM snímky galiových ostrůvků na wolframových hrotech pro a) $T = 150\text{ °C}$ b) $T = 200\text{ °C}$, c) $T = 250\text{ °C}$, d) $T = 300\text{ °C}$. Pro všechny bylo použito zařízení Lyra ve výzkumném ústavu CEITEC Nano s nastavením HV = 20 kV, view field = 5 μm a detektorem sekundárních elektronů.

Ze snímků na Obr. 26 je patrné, že čím větší jsou galiové kuličky, tím méně jich na povrchu je. To je dáno celkovým množstvím naneseného galia na vzorku. Pro změnu počtu kuliček galia na povrchu wolframu můžeme změnit dobu depozice. Protože hodnota depozice dvě hodiny je pro nás ideální, nebyla potřeba hledat závislost počtu kuliček za stejné teploty pro různý depoziční čas. Přibližný odhad můžeme navíc získat z porovnání depozice galia na křemík.

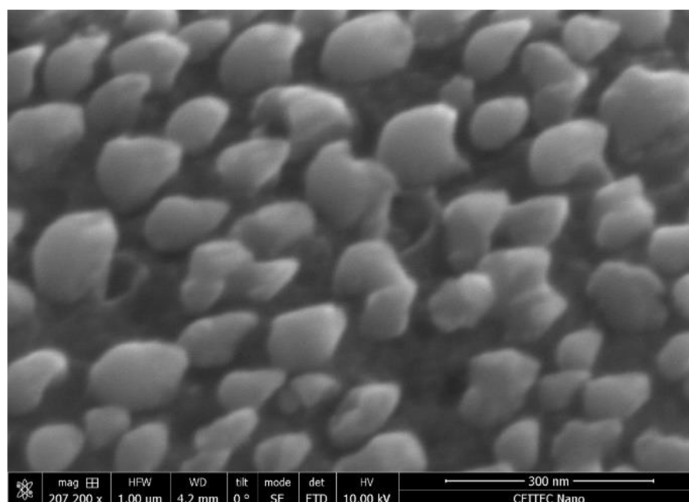
5.3. Nitridace

Po úspěšně změřené teplotní závislosti jsme začali s deponováním GaN nanokrystalů. Deponujeme nejprve galium (viz výše) a po dvou hodinách depozici ukončíme a zahájíme nitridaci. Ta je prováděna za teploty 200 °C a trvá tři hodiny. Depoziční komoru napouštíme dusíkem na tlak $p = 10^{-5}\text{ Pa}$ a proud nabitých částic měřený Faradayovou sondou je $I \cong 1\ \mu\text{A}$. Na Obr. 27 je snímek narostlých krystalů GaN.



Obr. 27: Narostlé krystaly nitridu galia na wolframovém hrotě.

Pro analýzu je obdobně jako pro galium použito SEM zařízení. GaN mají oproti galiovým kulatým strukturám ostré hrany, fazety prokazující krystalickou strukturu. Níže na Obr. 28 můžeme vidět detail těchto krystalů.

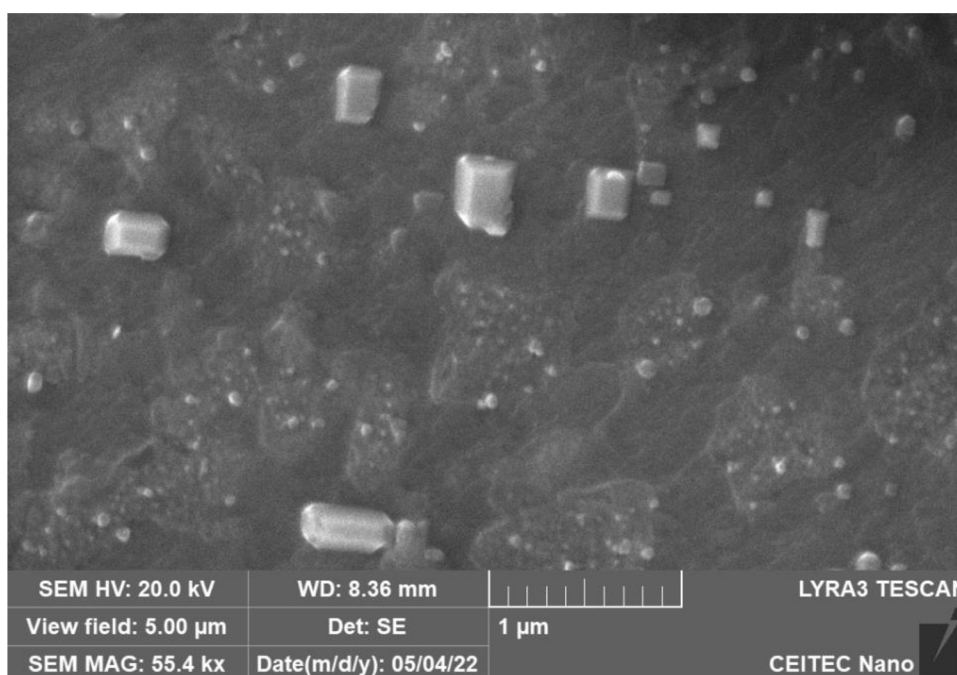


Obr. 28: detail krystalů GaN na wolframovém hrotu.

6. Emisivita GaN krystalů na mědi

Dalším z cílů této práce bylo zvládnout depozici GaN na emisní trysku od firmy ThermoFisher Scientific. Bohužel emisní trysky pro jejich elektronové mikroskopy jsou výrobním tajemstvím této firmy a nebylo nám dovoleno v této práci fotky a naměřenou emisi publikovat. Proto bylo rozhodnuto o měření emise GaN z měděné fólie pokryté monovrstvou grafenu¹⁴. Tato monovrstva je na mědi nanášena, aby při depozici galium nedifundovalo¹⁵ do mědi a vytvořilo tak na povrchu kuličky, stejně jako je tomu na wolframových hrotech.

Nanesení galia a následná nitridace probíhala ve stejné aparatuře, jako pro wolframové hroty. Depozice galia probíhala za teploty vzorku $T \sim 200$ °C, proudu na vlákne $I_{fil} = 2,11$ A, proudu částic $flux = 77$ nA a urychlovací napětí bylo $U = 800$ V. Depozice trvala 2 hodiny. Následná nitridace probíhala za stejné teploty tři hodiny. Na mědi pokryté grafenem se růst GaN krystalů chová jinak než na wolframových hrotech. To může být způsobeno například rozdílným chováním elektronů na povrchu grafenu a jinou atomovou strukturou. Měď pokrytá grafenem má oproti wolframu méně povrchových defektů což je příčinou větší migrace deponovaných galiových atomů po povrchu. Díky tomu nalézáme krystaly GaN větší a dále od sebe. Tento jev lze vidět na námi vyrobeném vzorku na Obr. 29, kde GaN měří až 500 nm.

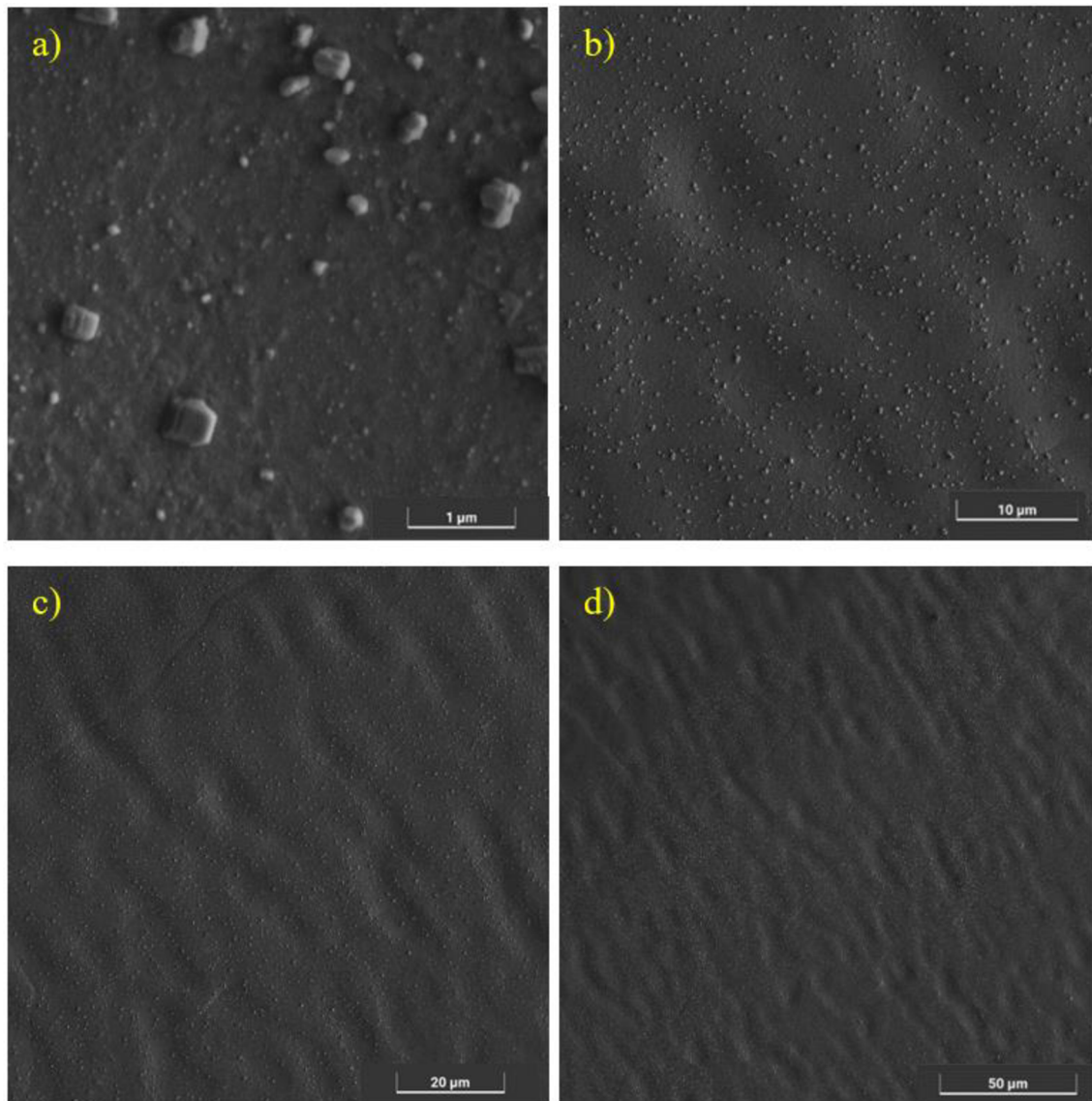


Obr. 29: Nanesené krystaly GaN na měděný substrát potažený grafenem. Na snímku lze vidět různé velikosti krystalů, některé až 500 nm dlouhé

¹⁴ Grafen je tvořen monovrstvou uhlíku, který se formuje do šestiúhelníkové struktury (včelí plástve). Tato vrstva je velmi pevná a má unikátní vlastnosti. Například elektrony se v ní chovají jako by měli nulovou efektivní hmotnost.

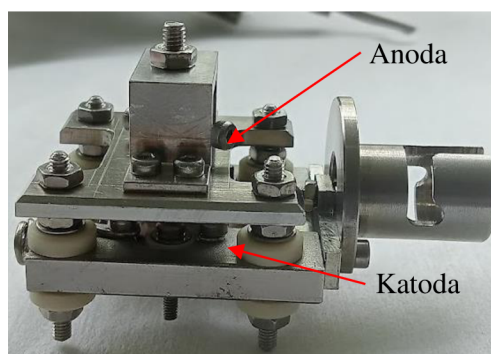
¹⁵ Difundace je proces kdy se difuzí dostávají částice jedné látky do objemu látky druhé. Je způsobena tepelným pohybem částic, kdy se snaží vyrovnat svoji rozdílnou koncentraci těchto dvou prostředí.

Na Obr. 30 a) lze vidět detail na GaN struktury, b), c), d) jejich celkové rozložení na měděné folii při zorném poli po řadě 44,5 μm , 100 μm a 200 μm .



Obr. 30: Detail a rozložení GaN na mědi potažené grafenem.

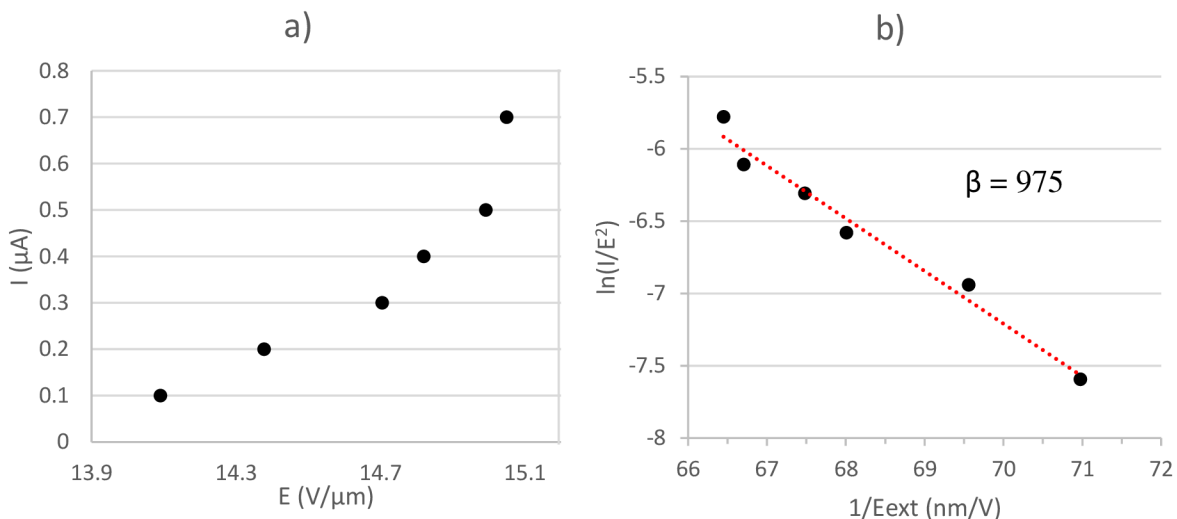
Z tohoto vzorku bylo provedeno měření studené emise. Měření bylo provedeno v UHV aparatuře při tlaku $p \leq 10^{-6}$ Pa. Bylo využito přístroje vyrobeného Stanislavem Horákem u nás na fakultě [4]. Popis tohoto zařízení je na Obr. 31.



Obr. 31: Sestava na měření studené emise.

Na katodu položíme a zajistíme vzorek a na anodě se nachází ostrý hrot, na který je přiváděn vysoký potenciál (v řádu kV). Hrot je v těsné blízkosti vzorku a vysoký potenciál způsobí v UHV prostředí vznik tunelovacího proud, kterým charakterizujeme emisivitu vzorku. Vzdálenost hrotu od vzorku se měřila pomocí SEM, kde byla odečtena working distance, tedy vzdálenost vzorku od objektivu, nejprve pro špičku hrotu a poté pro objímku, která dosedá na vzorek. Hrot je schovaný v této objímce a posouváním hrotu vůči objímce můžeme měnit vzdálenost hrotu od vzorku. Pro objímku bylo potřeba změřit 10 bodů na různých místech, protože není dokonale rovná. Tyto hodnoty byly zprůměrovány a od průměru odečtena hodnota pro hrot. Takto vyšla výsledná vzdálenost mezi hrotem a vzorkem $d = (122 \pm 4) \mu\text{m}$.

Měření závislosti emisního proudu I na vnějším potenciálu E , která charakterizuje emisivitu, probíhalo při použití vysokého napětí, které dosahovalo $U = 2,5 \text{ kV}$ pro měřený proud $I_m = 5 \mu\text{A}$. Změřená závislost je na Obr. 32 a), kdy se jedná se o exponenciální závislost s rovnicí $y = 5 \cdot 10^{-13} \cdot e^{1,85x}$.



Obr. 32: a) závislost proudu I na potenciálu E , b) závislost $\ln(I/E^2)$ na $1/E$ ze které se určí faktor zesílení pole β a efektivní plocha emise α .

Na Obr. 32 b) lze vidět F-N závislost $\ln\left(\frac{I}{E^2}\right)$ na $\frac{1}{E}$. Pomocí rovnice (8) byl určen faktor zesílení pole $\beta = 975$. Při výpočtu byla hodnota výstupní práce nastavena na $\phi = 3 \text{ eV}$. Efektivní plocha emise vypočtena z rovnice (9), taktéž s hodnotou $\phi = 3 \text{ eV}$, činí $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Tyto výsledky se řádově shodují s výsledky kolegy Horáka [4], který taktéž měřil emisivitu GaN nanokrystalů z mědi potažené grafenem. Uvedený postup i aparatura lze použít i na jiné vzorky.

7. Závěr

V této práci jsem se nejprve zabýval rešerší studené emise elektronů z wolframu a nitridu galia a jeho přípravě. V experimentální části, která byla těžištěm celé práce, jsem se nejprve zabýval optimalizací výroby wolframových hrotů. Zkoumal jsem, jak kvalitu hrotů ovlivňuje teplota, použitý roztok a hloubka ponoření wolframového drátu pod hladinu. Použitý drát měl průměr $\phi = 0,125$ mm. Kvalita vyrobeného hrotu byla posuzována podle délky hrotu a jeho ostrosti (průměru hrotu). Pro délku hrotu jsem zjistil, že při použití 2,6 molárního NaOH jsou hroty průměrně o 75 % kratší než pro 2 molární KOH. Průměrná hodnota délky hrotu pro NaOH je 168 μm . Výsledky závislosti ostrosti hrotu na koncentraci měla příliš velké nejistoty na to, aby na výsledky byl brán velký zřetel. Délka hrotu pak roste lineárně se zvyšující se teplotou, kdy naopak při vyšší teplotě dochází k leptání hrotů s menším průměrem. Nejzásadnější parametr ovlivňující geometrii wolframového hrotu je hloubka ponoření wolframového drátu pod hladinu. Při ponoření 2,5 mm jsem dosahoval nejostřejších ale zároveň nejdelších hrotů. To vysvětlujeme tak, že na konci leptání je spodní část, která odpadne do kádinky tak těžká, že při odpadávaní drát vytáhne do dlouhého, úzkého hrotu. Při menším ponoru se část neodtrhne tak rychle, takže je hrot tupější a při větším ponoru je zase tažná síla moc velká a drát se spíše přetrhne. Při hodnotách teploty $T = 20$ °C, hloubce ponoru $h = 2,5$ mm a roztoku NaOH bylo dosaženo nejlepších hrotů, které měřily $l = 100 \pm 20$ μm a měly průměr hrotu $r = 50 \pm 20$ nm.

Ve druhé části jsem studoval teplotní závislost velikosti galiových struktur nanesené na wolframové hroty. Velikost struktur lineárně rostla se zvyšující se teplotou substrátu. Vhodná velikost struktur, kdy měli galiové kuličky průměr 75 nm byla dosažena pro teplotu substrátu 200 °C. Tato teplota byla použita i při nitridaci těchto galiových struktur pro vznik nanokrystalů GaN. Výsledné parametry pak byly 2 hodiny depozice galia, a 3 hodiny nitridace. Při depozici galia byl měřený proud iontů galia $I_{Ga} \cong 500$ pA a proud iontů dusíku $I_N \cong 1$ μA .

Studená emise elektronů z GaN deponovaných na povrch mědi potažené grafenem nám vyšla podle očekávání jako exponenciální závislost emisního proudu na přiloženém elektrickém potenciálu. Faktor zesílení pole byl $\beta = 975$ a efektivní plocha emise vyšla $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2}$ cm^2 . Tyto výsledky jsou ve shodě s dřívějšími výsledky kolegy Horáka.

Reference

- [1] HEBER, Joerg. Nobel Prize 2014. *Nature Physics*. 2014, **10**(11), 791-791. ISSN 1745-2473. Dostupné z: doi:10.1038/nphys3147
- [2] WATT, Ian M. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. ISBN 9781139170529.
- [3] OKANO, Yasuyuki. Scanning Electron Microscopy. *Compendium of Surface and Interface Analysis*. Singapore: Springer Singapore, 2018, 563-569. ISBN 978-981-10-6155-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-6156-1_91
- [4] HORÁK, Stanislav. *Optimalizace přístroje pro měření emisivity elektronů*. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [5] Work Function. In: *Electrical4U* [online]. USA: Amazon Services LCC Associates Program, 2020 [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.com/work-function/>
- [6] HALLIDAY, D., R. RESNICK a J. WALKER. *Fyzika 2*. Druhé přepracované vydání. Brno: VUTIUM, 2013. ISBN 9788021441231.
- [7] Electron Emission. In: *Electrical4U* [online]. USA: Amazon Services LCC Associates Program, 2020 [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.com/electron-emission/#>
- [8] RADAUSCHER, Erich. *Design, Fabrication, and Characterization of Carbon Nanotube Field Emission Devices for Advanced Applications*. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.2.16376.85767. Thesis for: Ph.D. X Display Company. Vedoucí práce Dr. Jeffrey T. Glass.
- [9] PROKHOROV, A. M. *The Great Soviet Encyclopedia*. 3rd Edition. USA: The Gale Group, 1979. Dostupné také z: <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Richardson%27s+Law>
- [10] LOVETT, C. M. *The work function in thermionic and photoelectric emission*. United Kingdom, 1938. Disertační práce. Bedford College.
- [11] Thermionic Emission: Definition & Applications. In: *Electrical4U* [online]. [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.com/thermionic-emission/>
- [12] JENSEN, Kevin L. *Introduction to the Physics of Electron Emission*. USA: John Wiley & Sons, 2017. ISBN 9781119051893.

- [13] GEHRING, Andreas. *Simulation of Tunneling in Semiconductor Devices*. Wien, Austria, 2003. Dostupné také z: <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/gehring/diss.html>. Disertační práce. Technischen Universität Wien.
- [14] ORLOFF, J. *Handbook of Charged Particle Optics*. 2nd ed. USA: CRC Press, 2008. ISBN 9781420045543.
- [15] MEIER, Erwin. Schottky emitter at increasing magnification. In: *Wikipedia* [online]. 2020 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0c/Schottky-Emitter_01.jpg
- [16] *Tenké vrstvy, prezentace* [online]. Česká Republika: Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni, opi [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [17] ARTHUR, John R. *Surface Science: Molecular beam epitaxy*. USA: Oregon State University, 2002, 500 s. ISSN 0039-6028.
- [18] MAGNFÄLT, Daniel. *Fundamental processes in thin film growth: The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages*. Sweden, 2014. ISBN 978-91-7519-352-6. Dostupné také z: <https://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:710286/FULLTEXT01.pdf>. Dissertation. Linköping University.
- [19] MORESSI, L. *Silicon Based Thin Film Solar Cells: Molecular Beam Epitaxy (MBE)*. 2013. ISBN 978-1-60805-518-0.
- [20] DVOŘÁK, Martin. *Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [21] ČALKOVSKÝ, Martin. *The deposition of Ga and GaN nanostructures with the metal core*. Brno, 2017. Master's thesis. BUT, Faculty of Mechanical Engineering. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [22] GERLACH, J., T. IVANOV, L. NEUMANN, Th. HÖCHE, D. HIRSCH a B. RAUSCHENBACH. Epitaxial GaN films by hyperthermal ion-beam nitridation of Ga droplets. *Journal of Applied Physics*. 2012, **111**(11). ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4728166
- [23] TERADA, Yuusuke, Harumasa YOSHIDA, Tatsuhiro URUSHIDO, Hideto MIYAKE a Kazumasa HIRAMATSU. Field Emission from GaN Self-Organized Nanotips. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2002, **41**(211), 1194-1196. ISSN 00214922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.41.L1194

- [24] HASEGAWA, Shigehiko, Jong SEO, Mai UENAKA, Mariko KIMURA a Hajime ASAH. Growth and Characterization of GaN Nanostructures toward Electron Field Emitter Application. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2013, **52**(11). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/JJAP.52.110103
- [25] STEJSKAL, Josef a Jindřich LEITNER. NITRIDY HLINÍKU, GALLIA A INDIA JAKO PERSPEKTIVNÍ MATERIÁLY V ELEKTRONICE. *Chem. Listy*. 2002, (96), 311-320.
- [26] WONGLAKHON, Tanakorn a Dirk ZAHN. Interaction potentials for modelling GaN precipitation and solid state polymorphism. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020, **32**(20). ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/1361-648X/ab6cbe
- [27] In: *Powme* [online]. USA, Delaware [cit. 2022-04-29]. Dostupné z: <https://www.powme.com/blogs/powme-blog/what-s-the-buzz-gan-technology>
- [28] WANG, George, Benjamin LEUNG, Changyi LI et al. Top-down fabrication for III-nitride nanophotonics. *2017 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series (SUM)*. IEEE, 2017, 85-86. ISBN 978-1-5090-6571-4. Dostupné z: doi:10.1109/PHOSST.2017.8012662
- [29] *Vacuum: Electronic properties on GaN(0001) surface – ab initio investigation*. 2014, . ISSN 0042-207X. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.05.006>.
- [30] *Spontaneous emission in GaN*. Australia. Dostupné také z: <http://physics.mq.edu.au/~goldys/files/review.pdf>. Macquarie university, Optical Microcharacterisation Facility.
- [31] WARD, B., O.-H. NAM, J. HARTMAN et al. Electron emission characteristics of GaN pyramid arrays grown via organometallic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 1998, **84**(9), 5238-5242. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.368775
- [32] BERISHEV, I., A. BENSOUULA, I. RUSAKOVA, A. KARABUTOV, M. UGAROV a V. AGEEV. Field emission properties of GaN films on Si(111). *Applied Physics Letters*. 1998, **73**(13), 1808-1810. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.122289
- [33] JOAG, D.S., D.J. LATE a U.D. LANKE. Field emission from a-GaN films deposited on Si (100). *Solid State Communications*. 2004, **130**(5), 305-308. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2004.02.018
- [34] Wolfram. In: *Prvky.cz* [online]. [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/74.html>

- [35] Proces výroby wolframových drátů. In: *Baoji Hanz Material Technology Co, Ltd* [online]. 2020 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <http://cz.hanzwmo.de/info/tungsten-wire-production-process-48905242.html>
- [36] AJMALGHAN, M. *Electronic structure calculations and thermodynamic models for energyproducing systems*. France, 2019. Disertační práce. University of Burgundy.
- [37] JENKINS, RO. A review of thermionic cathodes. *Vacuum*. 1969, **19**(8), 353-359. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/S0042-207X(69)80077-1
- [38] EHRLICH, C. a E. PLUMMER. Measurement of the absolute tunneling current density in field emission from tungsten(110). *Physical Review B*. 1978, **18**(8), 3767-3771. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.18.3767
- [39] PLUMMER, E. a T. RHODIN. ATOMIC PERFECTION AND FIELD EMISSION FROM TUNGSTEN (110) SURFACE. *Applied Physics Letters*. 1967, **11**(6), 194-196. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1755093
- [40] LIU, Jingguo, Zhengjun ZHANG, Ye ZHAO, Xin SU, Shuang LIU a Enge WANG. Tuning the Field-Emission Properties of Tungsten Oxide Nanorods. *Small*. 2005, **1**(3), 310-313. ISSN 1613-6810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.200400054
- [41] MELMED, Allan J. The art and science and other aspects of making sharp tips. *Jurnal of Vacuum Science & Technology*. **9**(2). ISSN 0734211X. Dostupné z: doi:10.1116/1.585467
- [42] KNÁPEK, ALEXANDR a LUBOMÍR GRMELA. TECHNOLOGIE VÝROBY STUDENOEMISNÍCH KATOD NA BÁZI WOLFRAMU S TENKOU POVRCHOVOU VRSTVOU EPOXIDU. *Chemické listy*. 2013, (107), 545-549.
- [43] LI, Bowen, Yipeng ZHANG, Jiashuai WANG, Zezhao JIA, Chengqian SHI, Yanqing MA a Lei MA. Fabricating ultra-sharp tungsten STM tips with high yield: double-electrolyte etching method and machine learning. *SN Applied Sciences*. 2020, **2**(7). ISSN 2523-3963. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-020-3017-4
- [44] PBN & Coating products. In: *PAM-XIAMEN* [online]. 2018 [cit. 2022-05-19]. Dostupné z: <https://www.powerwaywafer.com/pyrolytic-boron-nitride.html>

Seznam zkratek

LED	Light-Emitting Diode
SEM	Scanning electron microscope
SE	Secondary electrons
BSE	Back-scattered electrons
F-N	Fowler-Nordheim
CVD	Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
MBE	Molecular beam epitaxy
UHV	Ultra-high vacuum
DFT	Density functional theory
IBAD	Ion beam-assisted epitaxy
BCC	Body-centered cubic
CEITEC	Central European Institute of Technology
KOH	Hydroxid draselný
NaOH	Hydroxid sodný